



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Evaluación del Proceso de Oxidación Parcial de Metano para la Producción de Syngas
usando NiWO₄ como Transportador de Oxígeno**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

**Presenta:
M. C. Pedro Eloy González Vargas**

**ASESOR:
Dr. Alejandro López Ortiz**

CHIHUAHUA, CHIH.

Noviembre, 2021

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se ha seleccionado, sintetizado, caracterizado y evaluado el tungstato de níquel (NiWO_4) para cumplir la función como transportador de oxígeno en un proceso en bucle químico para la oxidación parcial (POX) del metano (CH_4) con el fin de producir de gas de síntesis (syngas) rico en hidrógeno. Este trabajo ha sido evaluado mediante la determinación de las cinéticas globales de las reacciones cíclicas de reducción del NiWO_4 con CH_4 y la posterior reoxidación del W y Ni con H_2O , produciendo hidrógeno adicional a los productos del sistema.

Una posterior simulación de procesos en Aspen Plus, se realizó para determinar la viabilidad y las condiciones del proceso cíclico POX-MeO propuesto. Se calculó la eficiencia térmica y el rendimiento hacia syngas para comprobar que la propuesta aquí planteada sea igual o superior al proceso convencional de oxidación parcial de metano y a procesos de bucles químicos para producción de gas de síntesis reportados en la literatura.

ABSTRACT

In this research work, nickel tungstate (NiWO_4) has been selected, synthesized, characterized and evaluated to play the role of oxygen carrier in a chemical looping process for the partial oxidation (POX) of methane (CH_4) for the production of hydrogen-rich synthesis gas (syngas). This proposal has been evaluated by determining the overall kinetics of the cyclic reactions of NiWO_4 reduction with CH_4 and the subsequent reoxidation of W and Ni with H_2O , producing additional hydrogen to the system products.

A subsequent process simulation in Aspen Plus, was performed to determine the feasibility and conditions of the proposed cyclic POX-MeO process. Thermal efficiency and yield to syngas were calculated to verify that the proposal herein is equal or superior to the conventional partial methane oxidation process and chemical looping processes for syngas production reported in the literature.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
AGRADECIMIENTOS	vii
RECONOCIMIENTOS	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Panorama Energético	1
1.2 Energías Alternativas.....	2
1.2.1 Hidrógeno como vector energético.....	3
1.2.2 Producción de Hidrógeno	5
1.3 Syngas.....	7
1.3.1 Producción de syngas	7
2. ANTECEDENTES	11
2.1. Bucles Químicos.....	11
2.2. Simulación de Procesos	12
2.3. Oxidación parcial de metano con óxidos metálicos (POX-MeO)	14
2.4.1 Transportadores de Oxígeno.....	16
2.4.2 Estabilidad Térmica.....	18
2.5 Simulación de Procesos	19
2.5.1 Análisis de Sensibilidad	19
2.5.2 Optimización de Procesos	20
2.5.3 Análisis de Sensibilidad como Herramienta para la Optimización	21
2.5.4 Eficiencia Térmica.....	22

3.	JUSTIFICACIÓN.....	24
4.	HIPÓTESIS Y OBJETIVO	27
4.1	HIPÓTESIS	27
4.2	OBJETIVO GENERAL	27
1.2.1	Objetivos Específicos	27
5.	METODOLOGÍA.....	29
5.1.	Análisis Termodinámico.....	29
5.2.	Síntesis.....	30
5.3.	Caracterización	31
5.4.	Estudio Cinético Global.....	33
5.4.1.	Velocidades Iniciales de Reacción	34
5.4.2.	Orden Global de Reacción.....	35
5.4.3.	Constantes Globales de Velocidad	35
5.4.4.	Energía Aparente de Activación.....	36
5.5.	Prueba de Estabilidad en Ciclos Redox	36
5.6.	Simulación del Proceso.....	37
5.6.1.	Modelación del Proceso.....	37
5.6.2.	Restricciones del Sistema	40
5.6.3.	Análisis de Sensibilidad	41
5.6.4.	Optimización	41
5.7.	Eficiencia Térmica.....	42
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
6.1.	Análisis Termodinámico.....	44
6.2.	Caracterización	46
	Difracción de Rayos X	46

Área Superficial BET	50
Análisis SEM y EDS	50
6.3. Estudio Cinético Global.....	55
6.3.1. Cinética Global de Reducción del NiWO ₄	55
6.3.2. Cinética Global de Regeneración del NiWO ₄	60
6.4. Prueba de Estabilidad en Ciclos Redox	64
6.5. Simulación del Proceso.....	67
6.5.1. Análisis de Sensibilidad	68
2.1.1. Balances de Materia y Energía	72
2.2. Eficiencia térmica	75
6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	78
7.1 Conclusiones.....	78
7.2 Recomendaciones a Futuro.....	79
REFERENCIAS	81
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	94
APÉNDICE I	97
APÉNDICE II.....	102
APÉNDICE III	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tecnologías para producción de hidrógeno.....	6
Tabla 2. Comparación de métodos de producción de gas de síntesis a partir de metano.....	10
Tabla 3. Condiciones experimentales para determinar los parámetros cinéticos globales de las reacciones.	33
Tabla 4. Valores de HHV y LHV de principales compuestos del proceso.	43
Tabla 5. Resultados EDS de las muestras de NiWO ₄ i, R, RO, ROR y 10c.	55
Tabla 6. Resultados de velocidades iniciales a 870°C.	56
Tabla 7. Resultados de velocidades iniciales a 910°C.	56
Tabla 8. Resultados de velocidades iniciales a 950°C.	56
Tabla 9. Balance de materia de la simulación	74
Tabla 10. Comparación de eficiencia térmica con la literatura reportada en procesos similares.	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de ciclo químico para transformación de metano.....	11
Figura 2. Esquema del proceso de POX-MeO.	16
Figura 3. Esquema para la síntesis del NiWO ₄	31
Figura 4. Esquema de los puntos de muestreo para las caracterizaciones.....	33
Figura 5. Esquema del modelo básico de simulación del bucle químico para la oxidación parcial del metano con NiWO ₄ como transportador de oxígeno.	39
Figura 6. Análisis termodinámicos del reactor RED (a) y el reactor REGEN (b).	45
Figura 7. Patrones de DRX de la muestra inicial (a), de la reducción completa (b), de la oxidación después de un ciclo redox (c) y de la oxidación completa tras 10 ciclos redox de TGA (d).	48
Figura 8. Imágenes SEM de las muestras i (a), R (b), RO (c), ROR (d) y 10c (e).	51
Figura 9. Gráficos de orden de reacción global para la reducción del NiWO ₄ a diferentes temperaturas respecto a la concentración de CH ₄	58
Figura 10. Gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación aparente (E _A) de la reacción de reducción del NiWO ₄ con metano.	59
Figura 11. Gráfico de orden de reacción global para la regeneración del NiWO ₄ respecto a la concentración de H ₂ O.	61
Figura 12. Gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación aparente (E _A) de la reacción de regeneración del NiWO ₄ con H ₂ O.	62
Figura 13. Prueba TGA de estabilidad térmica para 10 ciclos redox consecutivos de muestra NiWO ₄	65
Figura 14. Capacidad de liberación y almacenamiento del oxígeno del NiWO ₄ a través de los ciclos de la prueba de estabilidad térmica.	66
Figura 15. Superficie de respuesta de formación de hidrógeno en reactor RED.....	69
Figura 16. Superficie de respuesta de formación de CO en reactor RED.	69
Figura 17. Superficie de respuesta de NiWO ₄ de entrada y salida del reactor RED.	70
Figura 18. Superficie de respuesta del NiWO ₄ regenerado en el reactor REGEN.	72
Figura 19. Modelo final de simulación propuesta para la oxidación parcial de CH ₄ usando NiWO ₄ como transportador de oxígeno en bucle químico.	73

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por bendecirnos la vida, por guiarnos a lo largo de nuestra existencia, ser el apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y de debilidad.

También agradezco a mi familia que siempre ha estado a mi lado a lo largo de toda mi formación, especialmente a mi madre que siempre con un gran amor se ha preocupado de manera incondicional por el bienestar de la familia y la mejor guía para la vida.

Finalmente le doy las gracias al amor de mi vida Alma Adriana, quién me ha apoyado de muchas maneras desde que inicié esta aventura desde la maestría hasta este momento y me sigue apoyando en cada locura que se me ocurre, sabes que yo también te apoyaré en todo lo que te propongas.

RECONOCIMIENTOS

Agradezco y reconozco el apoyo brindado por mi director de tesis el Dr. Alejandro López Ortiz por todos los conocimientos y consejos que me ha brindado para la elaboración de este proyecto, sin dudas un gran ser humano y un gran guía académico.

Por su ayuda para el resultado final de la investigación mediante sus observaciones y correcciones, agradezco a los integrantes mi comité revisor la Dra. Virginia Collins, el Dr. Guillermo González y el Dr. Eduardo Herrera, que de manera clara y siempre respetuosos me han hecho crecer profesionalmente y como persona a lo largo del desarrollo de este proyecto.

Y por su apoyo, tiempo y todas las atenciones recibidas gracias al equipo técnico del CIMAV, en especial a Ernesto Guerrero Lestarjette y Pedro Piza por el análisis de XRD e interpretación de las muestras de polvo, a Luis de la Torre por el análisis de área superficial BET, a Karla Campos por los análisis de SEM y EDS y al laboratorio nacional de nanotecnología, Nanotech del CIMAV. Y finalmente un reconocimiento especial al equipo de Termoquímica para Hidrógeno y Superficies Multifuncionales del CIMAV por todo el apoyo brindado a lo largo del desarrollo del proyecto que ahora concluye.

1. INTRODUCCIÓN

Es evidente que el progreso tecnológico de la humanidad a lo largo de su historia se ha debido principalmente a la utilización de diferentes fuentes de energía para actividades económicas y recreativas. El ejemplo más claro es el inicio de la revolución industrial en la segunda mitad del siglo XVIII y el comienzo de la explotación a gran escala de los combustibles fósiles. Desde entonces, los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía en todo el mundo.

1.1 Panorama Energético

La tendencia de crecimiento constante de la población humana en el mundo exige el empleo de diversos recursos naturales para satisfacer las necesidades básicas de la sociedad. Tal es el caso del uso de los combustibles fósiles, principalmente usados para la obtención de energía eléctrica, el transporte y para la climatización artificial de edificaciones. Pero, es debido a la disminución de estos combustibles y a los impactos ambientales que generan, que los países alrededor del mundo se encuentran en la búsqueda de fuentes de energía alternativas y de materias primas sustentables [1].

Algunos aspectos importantes de las políticas energéticas y climáticas actuales tienen como objetivo la reducción del consumo de combustibles fósiles. Estas políticas tendrán que incluir el sector del transporte, en el que hasta ahora el petróleo ha disfrutado prácticamente del monopolio de los combustibles. Aunque el gas de esquisto y los avances en la tecnología de las pilas de combustible abren un potencial para el gas natural y el hidrógeno como combustibles para el transporte, los vehículos eléctricos parecen atraer la mayor parte del interés de los políticos y la industria del automóvil en estos días. Los últimos avances son prometedores, pero los vehículos eléctricos siguen enfrentándose a retos en términos de

almacenamiento de energía, duración de la conducción, tiempo de carga y desarrollo de infraestructuras [2].

Ante este panorama, el metano es el combustible más viable para su explotación a más corto plazo debido a su número de octanaje, características de combustión más eficiente y a grandes yacimientos en diversas zonas del mundo en forma de este gas de esquisto, principalmente en Estados Unidos, China, Argentina, México, Argelia, Brasil y Rusia [3]. Este gas es exprimido de rocas que se encuentran en el subsuelo. A diferencia del gas natural convencional o el petróleo, el gas de esquisto es extraído mediante las técnicas de perforación horizontal o por fractura hidráulica de los yacimientos que lo contienen [4]. Se estima que para el 2040 el consumo del gas natural, en cualquiera de sus métodos de obtención, aumente hasta en un 50%. Sin embargo, el metano como tal es uno de los principales gases contribuyentes al efecto invernadero (GEI) y el subsecuente calentamiento global, aunque se ha reportado que el gas de esquisto produce una menor cantidad de GEI con respecto al carbón al momento de generar energía [5]. Los efectos de los GEI en el ambiente ya han sido reportados en repetidas ocasiones, siendo el cambio climático el efecto más importante de estos contaminantes [6].

1.2 Energías Alternativas

Ante la disminución de las reservas de combustibles fósiles y su impacto en el medio ambiente y la salud, se están buscando fuentes de energía alternativas con materias primas sostenibles [1]. Por ejemplo, la electricidad obtenida de distintas fuentes renovables y el hidrógeno son los más adecuados para su uso en los motores de combustión interna alternativos existentes sin necesidad de grandes modificaciones y no requieren

infraestructuras específicas diferentes de las estaciones de servicio de combustible convencionales [7].

La energía solar y la eólica son algunas de las principales tecnologías más prometedoras para la producción de energía renovable [8]. Sin embargo, estas alternativas no son las únicas que se pueden considerar. Como ya se mencionó, el hidrógeno es otra de las opciones viables, por lo que la investigación realizada en este trabajo se centrará principalmente en una propuesta de generación de gas de síntesis (syngas) como alternativa de producción de energía, al ser un gas compuesto principalmente por una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (H_2/CO).

Desde la década de 2010, ha surgido un nuevo interés industrial y académico en la economía del hidrógeno. El punto de inflexión de algunas tecnologías renovables, especialmente la fotovoltaica, ha revolucionado la industria energética, incluido el hidrógeno. El aumento de la escala de producción, junto con otras razones, como el desplazamiento de la producción mundial a China y la reducción del precio del silicio han provocado un cambio drástico en los precios de las celdas fotovoltaicas hasta el punto de que su precio de mercado ha caído por debajo de 1 USD\$/W, más allá de las optimistas predicciones realizadas en la década de 2000. A este precio, la tecnología fotovoltaica ha superado el precio de paridad de los combustibles fósiles en varias jurisdicciones [9].

1.2.1 Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno (H_2) es conocido como un vector energético viable para aplicaciones que van desde el suministro de energía a pequeña escala sin conexiones a la red convencional de electricidad hasta la exportación de energía química a gran escala. Este término de vector energético se usa para referirse a una sustancia rica en energía que facilita la translocación

y/o el almacenamiento de energía -en forma de hidrógeno gaseoso, líquido, sólido, a través de hidrógeno a productos químicos, etc.- con la intención de utilizarla a una distancia en el tiempo y/o el espacio del lugar de producción primario. El hidrógeno puede crear nuevas conexiones entre puntos de suministro y demanda centralizados o descentralizados. Esto aumentará potencialmente la flexibilidad del sistema energético global [10].

Sin embargo, dado que no está disponible de forma natural en su forma pura, las industrias que tradicionalmente dependen de él, como la del refinado del petróleo y la de los fertilizantes, lo han obtenido mediante la gasificación y el reformado de los combustibles fósiles, que generan muchas emisiones. Aunque el despliegue del hidrógeno como vector energético alternativo se viene discutiendo desde hace tiempo, no se ha hecho realidad por la falta de tecnologías de generación y conversión de hidrógeno de bajo coste. Aunque el reciente punto de inflexión en el coste de algunas tecnologías de energías renovables, como la eólica y la fotovoltaica, ha movilizadado un interés constante por el hidrógeno renovable mediante la división del agua [10].

También se ha despertado gran interés en el hidrógeno debido a que es considerado como materia prima para una gran variedad de procesos. Por ejemplo, para producir metanol, en la fabricación de medicamentos, producción de peróxido de hidrógeno, en la síntesis de amoníaco, en las industrias electrónica y petroquímica y para producir numerosos productos químicos en diversas síntesis [1], [11]. Asimismo, el hidrógeno es considerado una fuente limpia de energía. Se ha reportado que es un elemento clave en la generación de sistemas de energía limpia y sustentable, pero es necesario el desarrollo de mejores tecnologías, como la de almacenamiento y transporte, para hacerlo un vector energético factible [12]. Teniendo un punto de fusión de $-258\text{ }^{\circ}\text{C}$, un punto de ebullición de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ y

una presión y temperatura crítica de 12.8 atm y -240 °C [13], el hidrógeno se trata de un gas difícilmente licuable que ocupa un volumen 1/700 mucho menor que el hidrógeno gaseoso, que aun estando licuado es muy ligero con una densidad de 0.07 kg/m³ [14].

En la actualidad, la producción de hidrógeno representa alrededor del 2% de la demanda de energía primaria [12]. La densidad energética volumétrica relativamente baja del hidrógeno (8 MJ/L), a pesar de su alta densidad energética gravimétrica (120 MJ/kg), es una de las principales desventajas del uso del hidrógeno como vector energético [15]. Este bajo valor de densidad energética volumétrica hace que sea muy difícil transportar el hidrógeno de forma eficiente, ya que hay que comprimirlo o licuarlo, con el consiguiente uso de grandes cantidades de energía en el proceso. Por lo tanto, es necesario desarrollar mejores tecnologías, como el transporte y el almacenamiento, para que sea un vector energético más viable [16]. Casi cualquier fuente, renovable o no, que contenga hidrógeno (H) en su estructura molecular puede utilizarse para producir hidrógeno como gas (H₂). Dada su alta densidad energética, el hidrógeno tiene el potencial de reducir la dependencia del petróleo y las emisiones de GEI, ya que tiene una densidad energética 2.75 veces superior a la de los hidrocarburos.

1.2.2 Producción de Hidrógeno

La proyección de la sobreoferta de energías renovables es el principal impulsor, además del cambio climático y la preocupación por la seguridad energética, para un renovado interés por las tecnologías de división del agua mediante energías renovables. Esta tendencia puede verse reforzada por las tecnologías emergentes de rápido avance más allá de la electrólisis, como la generación de hidrógeno mediante energía solar térmica [17].

Sin embargo, entre las principales rutas de producción de hidrógeno es a partir del reformado del gas natural con vapor de agua, el cual es la manera más económica de producirlo desde una fuente de hidrocarburos que abarca hasta el 48% del total producido y el reformado autotérmico con un reformador calentado por gas, los cuales requieren de sistemas de captura de CO₂ adicionales [18], [19]. No obstante, son varias las tecnologías mediante las que se puede producir el hidrógeno actualmente. Entre estas tecnologías se destacan la eléctrica, la térmica, la híbrida y la biológica [12], [20]. Algunos ejemplos de métodos utilizados con estas tecnologías se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Tecnologías para producción de hidrógeno.

Técnica	Métodos
Eléctrica:	Gasificación por arco de plasma
	Electrolisis
Térmica:	Termólisis
	División termoquímica del agua
	Conversión de biomasa
	Reformado con vapor de agua
	Gasificación
Híbrida:	Método foto-electroquímico
	Ciclos híbridos de separación termoquímica del agua
	Electrolisis de alta temperatura
Biológica:	Fermentación oscura
	Biofotólisis
	Foto fermentación
	Fotosíntesis artificial

Fuente: adaptado de Çelik y Yıldız. (2017) [20]

Para la producción de hidrógeno con las tecnologías mencionadas, las materias primas pueden ser de fuentes renovables o no renovables, como la biomasa o los combustibles fósiles. Para lograr un menor impacto ambiental, hay varios trabajos de investigación que

se enfocan al desarrollo de tecnologías y métodos para el aprovechamiento de las fuentes renovables.

1.3 Syngas

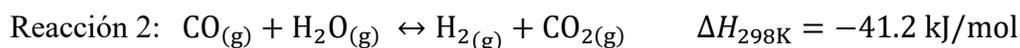
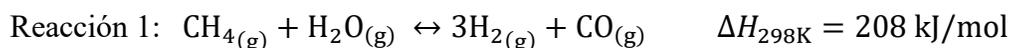
La mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono ($H_2 + CO$), comúnmente llamado gas de síntesis o *syngas* es una materia prima de gran valor para diversas aplicaciones industriales. El *syngas* es un paso intermedio hacia la transición de los combustibles basados en el carbono a los basados en el hidrógeno, promovida por la creciente preocupación por el cambio climático y los daños al medio ambiente [21]. Al variar la composición del *syngas*, en especial la relación molar H_2/CO , puede ser utilizado para producir metanol, combustibles o gas natural sintético [22]. En general, se acepta que la elevada relación H_2/CO del gas de síntesis es beneficiosa para sus posteriores unidades de separación, combustión o síntesis catalítica [23]. Aunque la composición debe ser variada dependiendo del uso específico que se le vaya a dar posteriormente al *syngas*.

1.3.1 Producción de syngas

Al ser el hidrógeno uno de los componentes principales del *syngas*, todos los métodos para su producción a partir de hidrocarburos son los mismos que para la obtención del hidrógeno. En principio, el *syngas* puede ser generado a partir de cualquier hidrocarburo como materia prima [24]. Sin embargo, el gas natural es la materia prima preponderante en una parte considerable de las tecnologías para su obtención [18].

Ya sea en su forma de gas natural o de gas de refinería, la tecnología dominante para la producción de *syngas* es el proceso de reformado de metano con vapor (SMR) seguido de la reducción del vapor de agua con CO (*water-gas shift*) [19], [25]–[27]. Estas dos reacciones se llevan a cabo simultáneamente en el proceso SMR (Reacciones 1 y 2). El

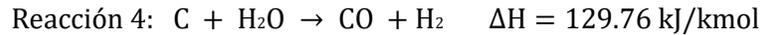
proceso catalítico se realiza normalmente a temperaturas de 500-900 °C, a presiones de 20-35 atm y normalmente con catalizadores de níquel para garantizar la máxima conversión de metano, y el biogás puede utilizarse como fuente de metano para que el proceso SMR sea más respetuoso con el medio ambiente [20], [28].



Las principales ventajas de la SMR incluyen el hecho de que ya es una tecnología establecida y ampliamente utilizada en el mundo, tiene una eficiencia térmica de más del 80%, la mayor relación molar relativa de H₂/CO (produciendo hasta una relación de 3), se produce hidrógeno de alta pureza (99,99%) [12], [28]. Sin embargo, entre los inconvenientes de este método se encuentra el requerimiento de grandes cantidades de energía por ser una reacción altamente endotérmica, tiene elevados costes de explotación, genera CO₂ debido a la combustión de combustibles fósiles para obtener vapor de agua y el catalizador tiende a desactivarse debido a la formación de carbono residual depositado (o coque) [29].

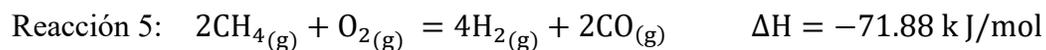
Por otro lado, la gasificación del carbón o de las fracciones pesadas del petróleo consiste básicamente en la oxidación parcial del combustible. Este es un proceso que no se utiliza con frecuencia debido a la complejidad de su funcionamiento (temperaturas de hasta 1350 °C y presiones que van de 1 a casi 70 atm) y a los daños que causa al medio ambiente. Sin embargo, sólo es económicamente adecuado para procesos a gran escala, como el ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) de carbón y biomasa, que también minimiza el efecto sobre el medio ambiente [19], [30]. Las principales reacciones de este proceso

utilizan el oxígeno del aire o, a veces, el vapor de agua como oxidantes. Estas reacciones son las siguientes:



Otra forma de producción de syngas es el proceso de reformado autotérmico (ATR) también llamado reformado de vapor oxidativo. Este proceso consta de una unidad de precalentamiento del combustible, un reactor de reformado autotérmico con un lecho de catalizador y una sección de recuperación de calor y un separador de gas. El combustible, normalmente metano o biogás, vapor y/u oxígeno se introducen en el reactor bajo presión. En la zona de combustión se produce una oxidación parcial del combustible (Reacción 5) y en la sección catalítica tienen lugar las reacciones de reformado (Reacciones 1 y 2). El calor necesario para el reformado lo proporciona la oxidación parcial, alcanzando temperaturas entre 950-1050 °C [31], [32].

Además, se ha propuesto que el proceso de oxidación parcial (POX) para la producción de gas de síntesis tiene una mayor eficiencia que el SMR. También tiene otras ventajas. Puede llevarse a cabo con una inversión menor y seguir produciendo un syngas con una relación molar H₂/CO de 2. Se basa en una reacción exotérmica (Reacción 5) que infiere un importante ahorro de energía, emplea reactores pequeños y presenta altas conversiones de metano (≈90%) y selectividades hacia el hidrógeno (94~99%) [33].



No obstante, la reacción de oxidación parcial del metano compite con la oxidación total (Reacción 6) y para lograr sólo la oxidación parcial es preciso efectuar el proceso a altas

temperaturas y con tiempos de residencia cortos [31]. Debido a esto, el proceso presenta algunas desventajas como son: las altas temperaturas de operación (900~ 1500°C), la necesidad de una planta de oxígeno in situ y el estricto control del flujo de oxígeno en función de la relación molar del combustible alimentado, lo que hace que sea un proceso caro [33].

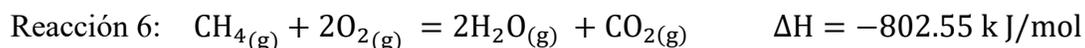


Tabla 2. Comparación de métodos de producción de gas de síntesis a partir de metano

Proceso	Condiciones de operación		H ₂ /CO	Eficiencia
	Temperatura (°C)	Presión (atm)		
SMR	750 – 900	15 – 40	3 – 5	83%
ATR	850 – 1050	20 – 40	1.6 – 2.65	74 – 71%
POX	1200 – 1500	20 – 150	1.6 – 2	70 – 80%
POX catalítico	800 – 1000	10 – 80	2	>80%

En la Tabla 2, según De Los Ríos *et al.* [34], se puede observar una comparación más directa entre los métodos de producción de syngas que utilizan gas natural como materia prima. Esta información muestra que el SMR es donde se obtienen relaciones molares de H₂/CO más elevadas y una buena eficiencia en la producción de grandes volúmenes. Al comparar los procesos ATR y POX, las relaciones molares H₂/CO son muy similares. Pero el POX cuenta con las mayores eficiencias en producción y con POX catalítico la planta de generación puede llegar a ocupar menores volúmenes y alcanzar aún mayores eficiencias. Sin embargo, el proceso ATR cuenta con sistemas de recuperación de calor con los que ningún proceso POX cuenta.

2. ANTECEDENTES

2.1. Bucles Químicos

Los bucles o ciclos químicos (*chemical looping process*) han sido procesos propuestos para la transformación de diversos combustibles usando un óxido sólido como transportador de oxígeno para impedir el contacto directo entre el combustible y el gas portador de oxígeno [35]. La tecnología de bucles químicos ha sido demostrada como una de las tecnologías más prometedoras y versátiles en la industria de las energías limpias. En la Figura 1 se puede observar el esquema de la transformación de metano hacia syngas o hacia una combustión completa utilizando un transportador de oxígeno. Este último es regenerado en un segundo reactor con un gas oxidante que puede ser aire, vapor de agua y/o dióxido de carbono [36].

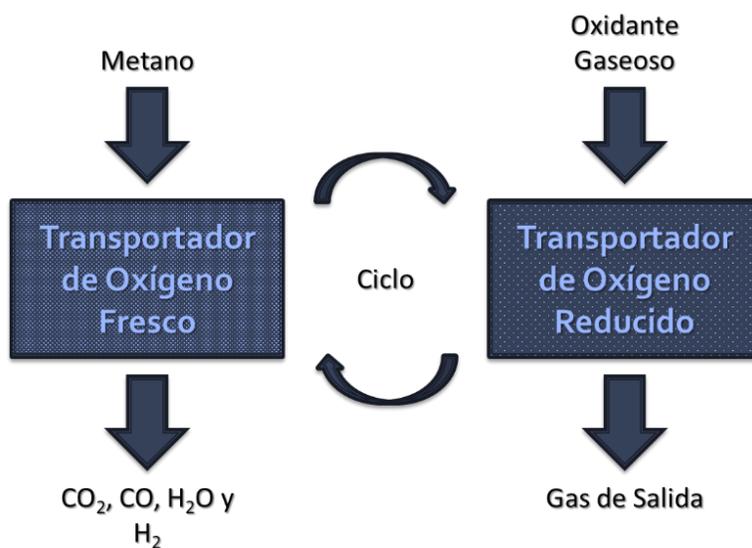


Figura 1. Esquema de ciclo químico para transformación de metano.

Ya que estos procesos pueden manejar fases sólidas y gaseosas a la vez, los reactores usualmente utilizados son los lechos fluidizados en lugar de los reactores de cama fija. Con

esto se logra que haya presentes mayores áreas de contacto activas entre las fases y, además, disminuyen considerablemente los efectos de los fenómenos difusivos.

Bajo este concepto es que se ha propuesto en diversas investigaciones en el pasado el uso de óxidos metálicos (MO) como transportadores de oxígeno para la oxidación parcial del metano. Con esto, en comparación a la oxidación parcial convencional, se elimina la necesidad de una planta de oxígeno en el lugar y se disminuyen las temperaturas de operación, lo que impacta en la disminución de los costos de producción de syngas.

Actualmente ya se han puesto en marcha algunos proyectos de plantas que involucran estas tecnologías del uso de óxidos metálicos como transportadores de oxígeno en bucles químicos. Tal es el caso de la planta piloto reportada por Alstom [37], la cuál es mencionada como una tecnología avanzada para obtención de energía a partir del carbón que podría simplificar notablemente la captura de carbono en las centrales eléctricas utilizando piedra caliza (CaO), se ha acercado significativamente a la comercialización, gracias a un gran avance en la durabilidad del transportador de oxígeno. Este proyecto comenzó con sus primeras pruebas desde el año 1996 y prevé su comercialización de energía entre el 2025 y 2027 con generación de más de 100 MWe (mega watts eléctricos).

2.2. Simulación de Procesos

Existe una gran variedad de procesos realizados en bucles químicos en la literatura, desde procesos de captura de CO₂ hasta la combustión de hidrocarburos. Ströhle *et al.* [38] muestran el proceso de captura de CO₂ usando óxido de calcio como acarreador del CO₂ en lugar de un transportador de oxígeno convencional. Sin alejarse del concepto de bucle químico. En este mismo proceso, el gas de combustión de una planta entra en el primer reactor donde el CO₂ reacciona con el CaO para formar CaCO₃. Una vez capturado el CO₂,

es liberado en un segundo reactor para regenerar el CaO y enviado a un compresor para un uso o disposición posteriores.

Dada la complejidad del diseño de reactores de lecho fluidizado, las simulaciones que involucran el uso de estos reactores suelen utilizar el modelo básico 1D de Kunii y Levenspiel (K-L) [39]. Utilizando reactores seguidos de ciclones separadores donde se suelen especificar los parámetros de diseño del sistema K-L. Este diseño, entre otras cosas, permite el cálculo de una alimentación adicional del transportador de oxígeno (makeup) para ajustar el sistema conforme se vaya agotando éste debido a su distribución de partículas.

Wang, K. *et al.*[40] en el cual se utiliza el óxido de cobre I para capturar el oxígeno del aire y pasar a óxido de cobre II. En este caso la reacción que ocurre en el reactor de reducción es endotérmica y, por otro lado, la reacción que ocurre en el reactor de oxidación es exotérmica. Y debido a que hay intercambio de masa entre estos dos reactores, esta masa se considera como una fuente de transferencia de calor, es decir, el transportador de oxígeno también sirve como transportador de calor en los procesos. De esta manera, el calor suministrado de una fuente externa al reactor de reducción puede ser menor ya que el transportador de oxígeno cede una cierta cantidad de calor, producto de la reacción exotérmica del reactor de oxidación.

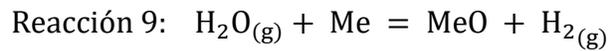
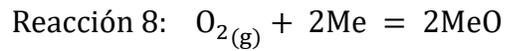
Debido a que los ejemplos anteriores de procesos que involucran ciclos químicos han utilizado la herramienta de la simulación de procesos con el fin de evaluar su pertinencia y factibilidad, es necesario conocer que éste es un método de cálculo de parámetros de diversos procesos en ingeniería química. Los programas de simulación resultan útiles ya

que permiten efectuar balances de materia y energía, análisis de costos y estimar tamaños de equipos y el tiempo del proceso, de forma rápida y sencilla.

2.3. Oxidación parcial de metano con óxidos metálicos (POX-MeO)

Para solucionar las desventajas del proceso de POX frente al SMR, se han realizado diversas investigaciones con el fin de reducir los costos de la producción del syngas y disminuir las temperaturas de operación. Una estrategia propuesta es eliminar la planta de oxígeno, la cual llega a representar aproximadamente la mitad de la inversión [33].

El uso de metales (Me) u óxidos metálicos como transportadores de oxígeno (MeO), apoyado en los procesos de bucles químicos, consiste en dos pasos: primero, el oxígeno necesario para la oxidación parcial es proporcionado por un óxido metálico que contiene oxígeno en su red cristalina y lo libera bajo una atmósfera reductora, lo que produce el syngas y el metal reducido (Reacción 7); y segundo, el metal reducido (Me) es regenerado a su forma oxidada (MeO) mediante una oxidación con aire (Reacción 8) o con vapor de agua para producir hidrógeno adicional al proceso (Reacción 9). De esta última reacción, sólo un número limitado de metales puede ser oxidado por el vapor de agua, como el Fe, Ni, Co, Mn, Mo, W entre otros [41]. Así, la reacción global de este proceso es comparativamente igual a la reacción global del SMR respecto al syngas formado. Incluso llegando a tener un producto denominado como “gas de síntesis rico”, gracias a la generación de H₂ extra en el paso de la regeneración marcado en la reacción 9, logrando relaciones molares H₂/CO superiores a 2, que es la relación molar media para la composición del syngas.



Este último óxido metálico, una vez regenerado, es recirculado a la alimentación de metano del reactor de reducción, lo que constituye el proceso de bucle químico denominado POX-MeO [33], [42]. Este proceso de oxidación parcial del metano fue propuesto primeramente a mediados del siglo XX por McGee et al. [43], seguido años más tarde por Ryden y Lyngfelt [44] y por Mattison y Lyngfelt [36], [45]. Se debe tener especial cuidado en la selección de los metales que servirán como transportadores de oxígeno. Por ejemplo, el óxido de zinc (ZnO) es un compuesto con ventajas en la liberación del oxígeno para la oxidación parcial del metano, pero, a las temperaturas que se lleva a cabo, el zinc comienza a evaporarse.

Cabe señalar que la reacción global de este proceso es comparativamente igual a la del SMR. Un esquema de este proceso se puede observar en la Figura 6, adaptado de Protasova, L. *et al* [46].

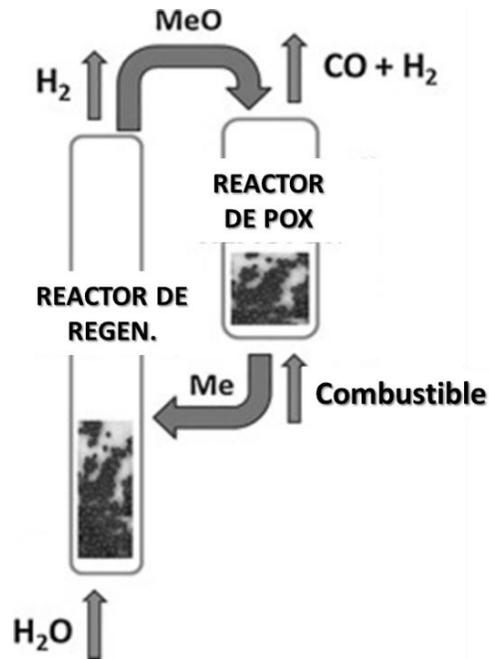


Figura 2. Esquema del proceso de POX-MeO.

2.4.1 Transportadores de Oxígeno

Los transportadores de oxígeno son compuestos que cumplen la función, como su nombre lo indica, de transportar oxígeno hacia el lugar donde se lleve a cabo una reacción de oxidación desde una fuente externa de oxígeno. Esto hace que no sea necesaria una interacción directa entre la fuente de oxígeno y el destino del mismo. Estos compuestos se han usado desde mediados del siglo XX para diferentes procesos de combustión, como el uso del ácido nítrico como transportador de oxígeno para la propulsión de cohetes alemanes [45].

Actualmente, los transportadores de oxígeno más comunes son óxidos metálicos (MO) sólidos, ya sea sintéticos u obtenidos de minerales naturales, usados en procesos químicos cíclicos. Para poder ser utilizados en estos ciclos o bucles químicos deben cumplir con, al menos, las siguientes características [34]:

- Ser térmicamente estables para soportar los gradientes de temperatura a los que se someten durante el proceso.
- Ser capaces de almacenar y liberar el oxígeno a las condiciones de reacción.
- Contar con una buena disponibilidad y tener costos accesibles para que sean viables.
- Cumplir con los criterios de seguridad ambiental y de salud.

Existen dos mecanismos por los cuales el oxígeno es transferido desde el transportador hasta el combustible. El primero consiste en la liberación del oxígeno por parte del transportador y posteriormente este reacciona con el combustible, conocido como bucle químico con desacoplamiento de oxígeno; y el otro mecanismo consiste en la reacción heterogénea entre gases reductores (como CH_4 , CO , H_2 , etc.) y las partículas del transportador de oxígeno [47].

Para los procesos de bucles químicos enfocados a la producción de syngas, los óxidos metálicos más estudiados han sido los de Fe, Ni y Ce. Fan et al. [48] reportan que los procesos donde sí se obtuvo syngas de alta pureza, encontrando que los óxidos de Fe y Ni son susceptibles a las formaciones de depósitos de carbón y de carburos, además de requerir medidas especiales de manejo para los compuestos de níquel debido a su toxicidad [49]; mientras que los procesos con óxidos de Ce presentan cinéticas muy lentas.

Debido a estas limitaciones termodinámicas y cinéticas que presentan los óxidos metálicos simples se han propuesto en diversas investigaciones el uso de óxidos metálicos binarios o mixtos. Esto con el fin de alcanzar mayores selectividades del transportador de oxígeno hacia syngas. Se ha reportado que algunos óxidos metálicos mixtos usados como transportadores de oxígeno, como las perovskitas y las ilmenitas (ABO_3), tienen la capacidad de actuar como catalizadores en la activación del CH_4 , además de ser resistentes

a altas temperaturas y tener buenas selectividades hacia syngas [44], [50]. Estas investigaciones atribuyen la resistencia térmica del material al catión A, mientras que los cationes B de alta valencia contribuirían a la acción catalítica. Un ejemplo de estos materiales es la ilmenita (FeTiO_3) que es reportada por Schwebel et al. [47] como transportador de oxígeno para H_2 , CO y CH_4 como gases reductores, encontrando cinéticas similares a lo reportado con anterioridad, a excepción de la reacción con CH_4 , que resultó menor debido a limitaciones en el área superficial.

Otro óxido metálico mixto tipo wolframita, el tungstato de cobalto (CoWO_4), fue propuesto por De los Ríos et al. [11], [33] en presencia de níquel como catalizador, obteniendo syngas de alta pureza y observando que este material es altamente estable ante las pruebas cíclicas de reducción-oxidación (redox). En trabajos posteriores, se reporta que este mismo material es capaz de llevar a cabo la oxidación parcial del CH_4 a temperaturas menores a 800°C y con eficiencias térmicas comparables a la literatura [51].

2.4.2 Estabilidad Térmica

Una de las principales propiedades que debe tener un óxido metálico usado como transportador de oxígeno es la estabilidad térmica. Por ello, es importante que este compuesto tenga la capacidad de resistir los ciclos de oxidación-reducción a altas temperaturas. Esta etapa es básica para el rendimiento y el trabajo cíclico del material, ya que esta característica se reflejará en la viabilidad económica del proceso.

El estudio de los óxidos metálicos capaces de donar oxígeno ha girado en torno a la estabilidad térmica, es decir, la capacidad del material para ser sometido a ciclos redox y seguir operando a altas temperaturas, la resistencia a la sinterización del material y evitar el envenenamiento del mismo debido a la depositación de carbono, así como el aumento de la

eficiencia y selectividad al proceso y/o reacción establecido como objetivo inicial, por ejemplo, la reacción de oxidación parcial del metano.

2.5 Simulación de Procesos

Los bucles químicos, entre otro tipo de procesos químicos, han utilizado la herramienta de la simulación de procesos con el fin de evaluar su pertinencia y factibilidad. Es necesario conocer que éste es un método de cálculo de parámetros de diversos procesos en ingeniería química. Los programas de simulación resultan útiles ya que permiten efectuar balances de materia y energía, análisis de costos y estimar tamaños de equipos y el tiempo del proceso, de forma rápida y sencilla [1].

Existe una gran variedad de programas que permiten la simulación de un proceso o de fenómenos físicos o fisicoquímicos que ocurren en alguna operación unitaria del mismo. En esta investigación es propuesta una simulación llevada a cabo en Aspen Plus, el cual es un programa de simulación de procesos ampliamente utilizado en la literatura y la industria que es capaz de manejar una gran variedad de cálculos termodinámicos y análisis de procesos [52].

2.5.1 Análisis de Sensibilidad

Se puede definir a los análisis de sensibilidad (AS) como la ciencia que consiste en determinar la cantidad de variación que tiene un sistema en respuesta a un rango o rangos específicos de entrada. Es decir, es el estudio de cómo la variación en la salida de un modelo puede ser repartida, cualitativa o cuantitativamente, a diferentes fuentes de variación y de cómo el modelo dado depende de la información introducida en él [53]. El AS se ha aplicado a una amplia gama de modelos analíticos y, en particular, a la descomposición de la varianza de la salida. Además, el AS se utiliza para el modelado de

diagnóstico y en las simulaciones, lo que permite a los analistas de sistemas determinar en qué aspectos deben centrarse en el diseño del sistema para garantizar la solidez y la precisión en toda la gama de entradas [54].

En principio, existen tres métodos de AS: el de cribado [55], donde se hace una clasificación aproximada de las entradas más influyentes de entre un gran número; el AS local [56], donde se realiza en un punto determinado dentro del sistema a evaluar, ya sea una operación unitaria o zona de operación; y el AS global [57], donde se involucra el conjunto del sistema en general.

Antes de realizar un Análisis de Sensibilidad deben especificarse claramente los objetivos de un estudio. Estos objetivos pueden incluir:

- identificar y priorizar los insumos más influyentes,
- identificar las entradas no influyentes para fijarlas en valores nominales,
- observar el comportamiento de la salida en función de las entradas centrándose en un dominio específico de entradas si es necesario,
- calibrar algunas entradas del modelo utilizando la información disponible (resultados reales observados, las restricciones, cinéticas de reacciones, etc.)

2.5.2 Optimización de Procesos

La optimización consiste en definir una función objetivo y determinar los mejores valores de las variables de diseño, que son comúnmente dentro de modelos basados en la realidad física [58]. El propósito de la optimización de procesos es aumentar rendimientos, reducir o eliminar la pérdida de tiempo y recursos, gastos innecesarios, obstáculos y errores, llegando a la meta del proceso.

La optimización requiere de la solución de problemas de simulación. Así mismo, la optimización es una herramienta imprescindible en el diseño de un proceso y a su vez el diseño del proceso está íntimamente relacionado con el diseño de la simulación. Con esto, es clara la relación que hay entre la simulación, la optimización y el diseño de un proceso.

Previo a una optimización es necesario llevar a cabo una modelación del proceso, lo cual es la representación matemática mediante ecuaciones no lineales la fisicoquímica del proceso, como los balances de materia y energía, las relaciones termodinámicas, ecuaciones de diseño, balances mecánicos, entre otras restricciones particulares. Una vez obtenida la modelación del proceso, se define la función objetivo [59].

Para definir la función objetivo, es necesario contar con un número de grados de libertad (F) mayor o igual a 1 ($F \geq 1$), dado que el número de grados de libertad está dado por la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones no lineales dentro del proceso a evaluar. Es decir, si se tiene un mayor número de variables de entrada con respecto al número de ecuaciones de la fisicoquímica del proceso, quiere decir que este proceso tiene un número de soluciones mucho más grande que si el número de variables de entrada fuera limitado al mismo número de ecuaciones. Debido a las múltiples soluciones que puede tener el proceso, es posible determinar cuál de estas soluciones cumple con los requerimientos de una función objetivo propuesta y, de esta manera, esta solución sería la más óptima.

2.5.3 Análisis de Sensibilidad como Herramienta para la Optimización

Los AS pueden ayudarnos a optimizar parámetros si obtenemos resultados consistentes, es decir, soluciones que se ajusten a la función objetivo planteada para la optimización. Además de ayudar a encontrar los valores de variables que se ajusten a las funciones

objetivo, es posible que posteriormente se pueda efectuar la simulación del proceso en las condiciones óptimas encontradas.

El AS se aplica a la simulación básica del proceso propuesto y se utiliza en aplicaciones específicas, la sensibilidad del algoritmo del simulador a sus ajustes y la sensibilidad de la trayectoria para alcanzar un punto determinado en una distribución de una variable de respuesta que pueden ser temperaturas de operación en determinados equipos o concentraciones de productos en las salidas.

En este trabajo de investigación, se realizan análisis de sensibilidad locales para la selección de parámetros de operación en diferentes operaciones dentro de la simulación que se ajusten a los parámetros de salida establecidos en las funciones objetivo. Es decir, se usa el análisis de sensibilidad para estudiar cómo las variables de decisión de ingeniería afectan a los objetivos de optimización del proceso.

2.5.4 Eficiencia Térmica

Por otro lado, como ya se ha mencionado anteriormente, una de las finalidades de la optimización es obtener buenos rendimientos. Y el rendimiento energético de sistemas regularmente es evaluado mediante el cálculo de la eficiencia térmica. La eficiencia térmica se basa en consideraciones de la primera ley de la termodinámica y se calcula mediante la relación entre la energía producida (salida) y la energía requerida (entrada) como se muestra en la siguiente ecuación [60]:

$$\eta_{th} = \frac{\dot{m}_i \times LHV_i}{\dot{m}_i \times LHV_i + W_i + \dot{q}_i} \quad (1)$$

Donde \dot{m}_i y LHV_i son el flujo másico y el valor calorífico inferior (Lower Heating Value) de las especies “ i ”, respectivamente; y W_i y \dot{q}_i son el trabajo mecánico y el calor requerido de los componentes “ i ”, respectivamente. Estos últimos refiriéndose, principalmente, a los trabajos mecánicos y requerimientos energéticos de los equipos involucrados en el proceso a evaluar. Regularmente, las especies que se encuentran en el denominador son los combustibles requeridos a lo largo del proceso en una situación real aplicada.

Se han realizado considerables esfuerzos para mejorar la capacidad y la eficiencia térmica de diversos procesos alrededor del mundo y a lo largo de la historia, por ejemplo, las centrales eléctricas de carbón llevan más de 100 años desarrollándose de forma continua y han logrado un aumento de la eficiencia térmica, pasando del 5 al 45.5% en el último siglo [61]. En lo que respecta a las medición de eficiencias térmicas en procesos de ciclos químicos se han reportado mayores eficiencias con respecto a este último ejemplo citado, eficiencias que van desde el 35% para gasificación de biomasa [26] hasta eficiencias que alcanzan 85% en procesos de reformado de metano con vapor de agua [62].

3. JUSTIFICACIÓN

El hidrógeno como vector energético ha impulsado un aumento notable de su demanda. No obstante, los hidrocarburos actualmente representan la principal materia prima para la producción de hidrógeno y se espera que así siga siendo en un futuro inmediato, fundamentalmente por cuestiones económicas; utilizando las abundantes reservas que se tienen de gas natural. La producción de “hidrógeno verde” a partir de fuentes renovables aún no es competitiva, ya que son necesarios más avances en la investigación en estas áreas. A corto plazo, la opción más conveniente para obtener hidrógeno es a partir de hidrocarburos a nivel de pequeña y mediana escala. Esto permitirá la producción descentralizada de hidrógeno in situ para reducir costos y utilizar materiales y reactivos potencialmente más baratos.

La oxidación parcial del metano (POX) es uno de los principales procesos de producción de gas de síntesis como precursor de hidrógeno actualmente establecido y se es un proceso con mejoras potenciales, ya que es superior en su eficiencia energética en comparación con el reformado con vapor convencional, debido a su naturaleza exotérmica. Además, favorece su selectividad hacia el gas de síntesis.

Hay óxidos metálicos que cumplen con el objetivo de transportar oxígeno hacia el lugar donde se lleve a cabo una reacción de oxidación desde una fuente externa de oxígeno, tal como se ha descrito en la sección anterior, estos compuestos son denominados transportadores de oxígeno. Estos hacen que no sea necesaria una interacción directa entre la fuente de oxígeno y el destino del mismo y se han utilizado desde mediados del siglo XX para diferentes procesos de combustión. Al ser usados como fuente de oxígeno dentro

de los procesos de oxidación parcial es que se pueden aplicar en ciclos químicos denominados previamente como procesos POX-MeO.

En la presente investigación se concentra en la búsqueda de un óxido metálico novedoso para ser estudiado bajo el esquema POX-MeO. Bajo este panorama, se encuentran propuestas del uso de óxidos metálicos mixtos (ABO_x) como transportadores de oxígeno que han sido llevados exitosamente en diversas investigaciones [63]. Siendo el tungstato de cobalto uno de los investigados con un buen potencial como transportador de oxígeno en la producción de gas de síntesis e hidrógeno [33].

La reducción de otro tungstato, el tungstato de níquel ($NiWO_4$), ha sido publicada por Ahmed et al. [64] para obtener aleaciones de Ni-W y WC para la fabricación de herramientas micro estructuradas. De este modo, este material puede considerarse un buen candidato para procesos en ciclos químicos ya que el Ni influye en los enlaces tungsteno-oxígeno para aumentar la disponibilidad de oxígeno de la red y catalizar y acelerar la reacción superficial [65].

El $NiWO_4$ se propone como material altamente activo hacia la producción de gas de síntesis. Es térmicamente estable y con la capacidad de ser utilizado múltiples veces, evitando el desgaste del mismo. En lo que respecta a la regeneración de este material con vapor de agua, es posible la producción adicional de hidrógeno. Asimismo, utilizar el proceso POX-MeO con estos materiales tiene potenciales efectos económicos beneficiosos a escala industrial al proponer temperaturas de trabajo iguales o menores a 900°C y evitar una planta de oxígeno in situ. Posiblemente esto haga más eficiente a este proceso en comparación con el proceso POX convencional al bajar costos de operación.

Por lo tanto, se considera al NiWO_4 en esta investigación como una aportación innovadora en el estudio de los óxidos metálicos transportadores de oxígeno y los procesos que se relacionan al ser sometidos en atmósferas reductoras de hidrógeno o metano y para su oxidación cíclica con vapor de agua.

4. HIPÓTESIS Y OBJETIVO

4.1 HIPÓTESIS

El NiWO₄ es un transportador de oxígeno estable y, por lo tanto, factible para su uso en el bucle químico de oxidación parcial de metano y producir syngas rico en hidrógeno. La simulación de este bucle químico propuesto usando parámetros cinéticos experimentales es una herramienta capaz de demostrar que este proceso logrará una eficiencia térmica comparativamente igual o superior a procesos convencionales reportados para la generación de syngas.

4.2 OBJETIVO GENERAL

Obtener los parámetros termodinámicos, cinéticos y condiciones de estado continuo del esquema del proceso de bucle químico para la oxidación parcial de metano usando el NiWO₄ como transportador de oxígeno, a fin de utilizarlos en una simulación para evaluar el potencial de este proceso para la generación de syngas.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar el NiWO₄ por precipitación.
- Caracterizar el material mediante análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET), micrografías mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).
- Establecer qué reacciones se presentan durante el proceso redox.
- Evaluar termodinámicamente las reacciones de oxidación parcial del metano en presencia del material propuesto, y la posterior regeneración del mismo.

- Evaluar experimentalmente el comportamiento del material propuesto mediante las reacciones en ciclos redox.
- Determinar los parámetros cinéticos aparentes de las reacciones de reducción y oxidación del NiWO_4 tales como: orden de reacción, constantes de velocidad y energía de activación.
- Evaluar los parámetros experimentales del proceso POX-MeO utilizando el NiWO_4 y aplicarlos a una simulación para compararlo con los obtenidos mediante una simulación termodinámica ideal.
- Determinar el potencial del proceso propuesto mediante una simulación de estado semicontinuo y proponer las condiciones de operación necesarias para un mejor rendimiento, como las relaciones molares $\text{CH}_4/\text{NiWO}_4$ y $\text{Ni+W}/\text{H}_2\text{O}$ y temperaturas en los reactores.

5. METODOLOGÍA

La investigación ha sido realizada siguiendo una metodología en dos principales fases. La primera fase es experimental, donde primeramente se realizó un análisis termodinámico de las reacciones involucradas, con el fin de conocer la viabilidad de las mismas; seguido de la síntesis del NiWO_4 y su posterior evaluación en ciclos redox con metano y vapor de agua para la determinación de los parámetros cinéticos globales de la etapa de oxidación parcial del metano (reducción del NiWO_4) y la etapa de oxidación hacia la regeneración del NiWO_4 . La segunda fase es de simulación, donde se utilizan los datos cinéticos obtenidos en la primera fase para llevar a cabo una simulación de procesos en el Software Aspen Plus V10 con el fin de encontrar los parámetros óptimos de operación del proceso para la máxima producción hacia syngas e hidrógeno en cada reactor para obtener el valor de la eficiencia térmica global y poder hacer una comparativa del proceso propuesto con procesos similares reportados en la literatura para la producción de syngas por diferentes métodos establecidos.

5.1. Análisis Termodinámico

El análisis termodinámico ayuda a establecer los posibles productos de reacción y determinar los rangos de temperatura de trabajo. Los resultados que se obtienen de este análisis muestran el comportamiento espontáneo o no espontáneo de cada una de las reacciones en los diferentes reactores de acuerdo a su respectivo cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura de operación. Teniendo como reacciones espontáneas las regiones donde el ΔG tenga valores menores que cero [66].

Debido a que la reacción para la regeneración del NiWO_4 con vapor de agua no ha sido reportada hasta el momento de la presente investigación, se llevó a cabo un análisis de

sensibilidad termodinámica utilizando un reactor de Gibbs en el software Aspen Plus. Este reactor de Gibbs emplea la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs para obtener las composiciones en el equilibrio para cada especie gaseosa y sólida dentro de cada sistema de reacción. Esta técnica es ampliamente encontrada en la literatura [67]. El sistema de reacción termodinámico propuesto para este paso está compuesto por las especies gaseosas H_2 y H_2O . Las especies sólidas incluidas en el sistema fueron $NiWO_4$, NiO , WO_2 , WO_3 , Ni y W . La corriente de alimentación al reactor se fijó en 1 kmol/h de Ni y W cada uno, mientras que la cantidad de vapor alimentado se varió de 3 a 14 kmol/h. Además, la temperatura del reactor se varió de 600 a 950°C. Este análisis termodinámico proporciona las condiciones experimentales en las que se puede esperar una regeneración completa del $NiWO_4$ siguiendo lo propuesto previamente en la reacción 9 para la oxidación del metal reducido con vapor de agua para la generación del óxido metálico e hidrógeno de alta pureza. Esta es la reacción 11 que puede observarse en la sección 6.1, donde los metales reducidos de W y Ni son oxidados con vapor de agua para la regeneración hacia $NiWO_4$ y la producción de 4 moles de hidrógeno por cada mol del óxido regenerado.

5.2. Síntesis

El $NiWO_4$ se sintetizó por el método de precipitación química utilizando soluciones a temperatura ambiente bajo agitación constante, como reportan Song et al. [68]. Adoptando esta metodología, 100 mL 0,7 M de cada una de las soluciones de las sales precursoras $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (tungstato de sodio dihidratado de Sigma Aldrich, 99,9 %w de pureza) y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (nitrato de níquel II hexahidratado de Sigma Aldrich, 99,9 %w de pureza) se mezclaron gota a gota con agitación magnética constante a temperatura ambiente utilizando una bomba peristáltica. Una vez obtenido el precipitado, se filtró y se lavó

repetidamente con agua desionizada y luego se secó a 100 °C durante 2 horas. El sólido resultante se pulverizó en un mortero de ágata. A continuación, este polvo se calcinó a 950°C durante 6 horas en un crisol de cerámica y se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador. El polvo se guardó en un vial para su posterior caracterización y pruebas. Un esquema de este proceso de síntesis puede observarse en la Figura 3.

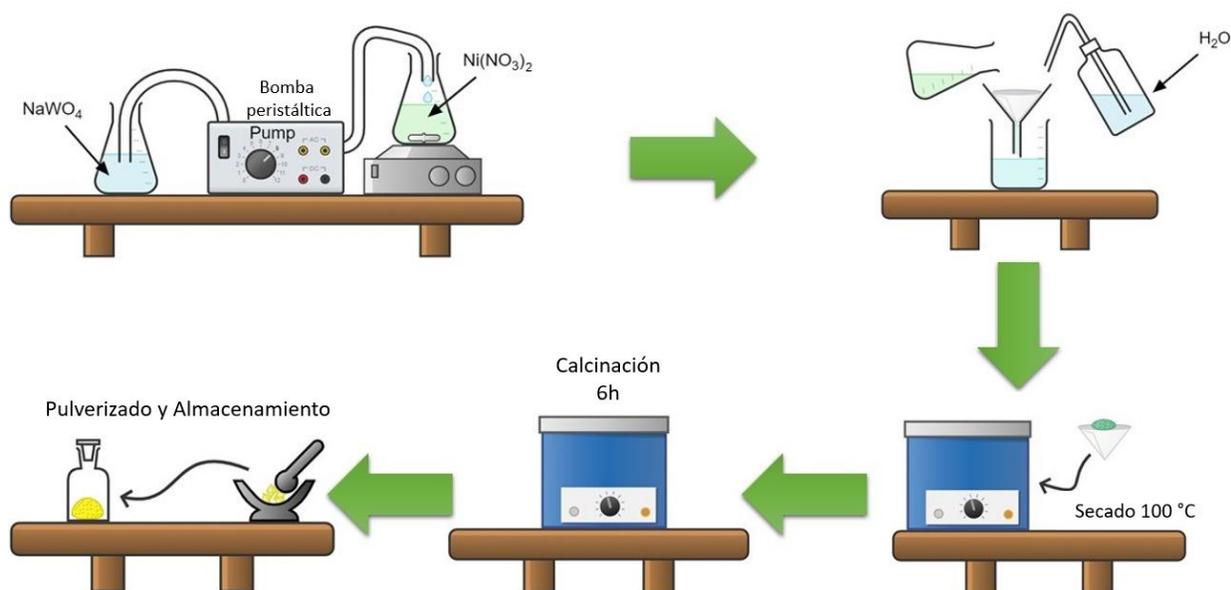


Figura 3. Esquema para la síntesis del NiWO_4 .

5.3. Caracterización

La muestra sintetizada primeramente se examinó por difracción de rayos X (XRD) para estudiar su estructura cristalina en un difractómetro de polvo Panalytical X'Pert PRO utilizando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ generada a 40 kV y 30 mA. Luego, se examinó la superficie específica BET mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 con un aparato analizador de superficie y tamaño de poros NOVA 4200e. La morfología y la composición se examinaron mediante los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la

espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F.

Los análisis para las caracterizaciones XRD, SEM y EDS se realizaron a muestras seleccionadas en diferentes puntos dentro del ciclo redox con el fin de caracterizar el material durante su exposición a diferentes etapas del ciclo de reducción con metano y oxidación con vapor de agua, así como para evaluar la estabilidad del NiWO₄. Ayudando a determinar las especies químicas presentes en cada etapa y proponer las posibles rutas de reacción seguidas en las diferentes etapas del ciclo.

Los puntos de muestreo pueden observarse en el esquema presente en la Figura 4, donde se observa una muestra de NiWO₄ evaluada de manera ideal en cuanto a su rendimiento de transporte de oxígeno en diferentes etapas de reducción con metano y oxidación con vapor mediante análisis termogravimétrico (TGA) a 950 °C. En esta figura los cambios de peso teóricos de las especies NiWO₄ y Ni + W reducidas están representados por líneas horizontales que corresponden al 100 %w (verde) y al 79,1 %w (naranja), respectivamente. La figura 4(a) comienza con la muestra de NiWO₄ antes de realizar el primer ciclo con metano, que corresponde a un 100 %w. Esta muestra se denominó como *muestra i*. Mientras que la figura 4(b) muestra la primera reducción de este material (*muestra R*). Después de esto, la muestra se oxida utilizando H₂O/Ar. La figura 4(c) muestra el cambio de peso de la muestra después de la oxidación (*muestra RO*), i.e., después de un ciclo redox completo. También, la Figura 4(d) indica la muestra reducida en un segundo ciclo realizado en las mismas condiciones de reducción empleadas en el primer ciclo (*muestra ROR*). Por último, la figura 4(e) identifica el último paso de oxidación tras 10 ciclos redox

consecutivos, alcanzando de nuevo el %w teórico correspondiente a la especie totalmente oxidada de NiWO₄, esta muestra se denominó como *muestra 10c*.

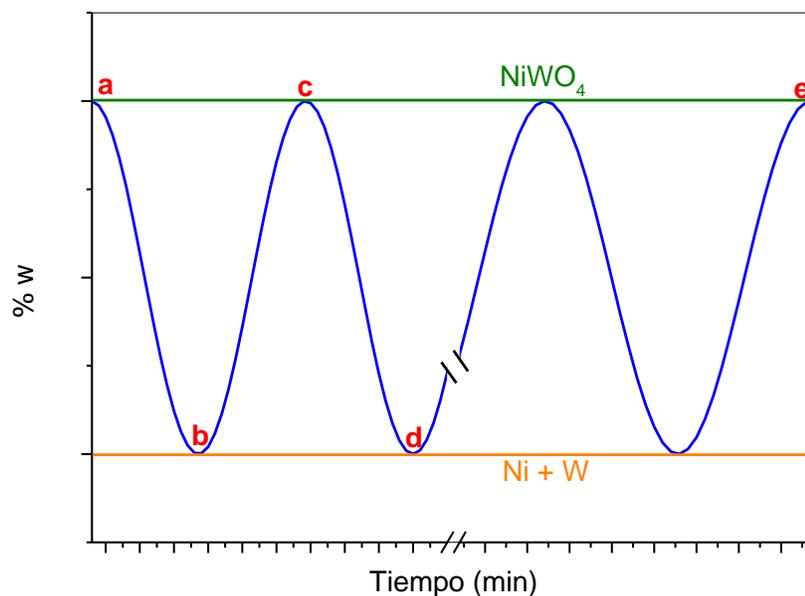


Figura 4. Esquema de los puntos de muestreo para las caracterizaciones.

5.4. Estudio Cinético Global

Para evaluar la cinética de reducción y oxidación, se utilizaron diferentes temperaturas y concentraciones de atmósferas reactivas. En la Tabla 3 se observan las condiciones experimentales que se emplearon para el estudio cinético global de cada una de las etapas involucradas.

Tabla 3. Condiciones experimentales para determinar los parámetros cinéticos globales de las reacciones.

Atmósfera reactiva	Temperatura								
	CH ₄ /Ar	850 °C			900 °C			950 °C	
5%		7%	9%	5%	7%	9%	5%	7%	9%
H ₂ O/Ar	730 °C			800 °C			870 °C		
	0.8%	1.5%	2.2%	0.8%	1.5%	2.2%	0.8%	1.5%	2.2%

Antes de cada ensayo TGA, la muestra se calentó en una atmósfera inerte (Ar) hasta alcanzar la temperatura experimental indicada y, a continuación, se realizó un paso isotérmico bajo una atmósfera reductora de 5% H₂/Ar, seguida de una oxidante (H₂O/Ar) para luego dar paso a las condiciones redox establecidas en cada experimento indicado en la Tabla 3. Antes de pasar de atmósferas reductoras a oxidantes y viceversa, se eliminaron los gases reactivos restantes mediante un flujo de argón durante aproximadamente 5 minutos.

A partir de los resultados del TGA según las condiciones experimentales de la Tabla 3, se calcularon los parámetros cinéticos globales, como las velocidades iniciales de reacción, las constantes y los órdenes de reacción, así como las energías de activación para las etapas de reducción y oxidación.

5.4.1. *Velocidades Iniciales de Reacción*

De acuerdo a lo utilizado ampliamente en la literatura, la forma más útil de velocidad de reacción en la que intervienen las sustancias A, B...D, puede darse por la expresión:

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \cdots C_D^d \quad a + b + \cdots + d = n \quad (2)$$

Donde $-r_A$ se refiere a la velocidad con la cual el reactivo A desaparece, k es la constante de la velocidad de reacción, $C_A, C_B \cdots C_D$ son las concentraciones de los reactivos A, B, ... D respectivamente, y los exponentes $a, b, \dots d$ se conocen como orden de reacción y no están relacionados necesariamente con los coeficientes estequiométricos. La suma de estos exponentes da como resultado el orden global de la reacción n [69].

La metodología a seguir para la determinación de la velocidad inicial $-r_A$ de cada una de las muestras por el método diferencial consiste en graficar la concentración del reactante C_A contra el tiempo y luego seguir cuidadosamente una recta suave que representa los datos.

Se determina la pendiente de esta línea para varios valores de concentración adecuadamente seleccionados. Estas pendientes $dC_A/dt = r_A$ son las velocidades de reacción para estas concentraciones. Finalmente se busca una expresión de velocidad que represente estos datos de C_A contra r_A probando una ecuación cinética de orden n , $-r_A = kC_A^n$, tomando logaritmos de la ecuación de velocidad, se obtienen los valores de la velocidad inicial de reacción y la constante de la misma.

5.4.2. Orden Global de Reacción

Tomando la ecuación general de velocidad de reacción, se le aplican logaritmos para linealizarla, obteniendo la siguiente ecuación:

$$-\ln r_A = -\ln k - n \ln C_A \quad (3)$$

De esta manera queda una ecuación lineal que, al graficar $\ln r_A$ contra $\ln C_A$, se obtiene que la pendiente es el orden global de la reacción n .

Es importante la consideración de las velocidades en los primeros segundos de la reacción debido a que son los momentos donde la reacción química es la etapa controlante de la cinética.

5.4.3. Constantes Globales de Velocidad

La constante de reacción k representa una relación de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos, es función de la temperatura y del mecanismo de reacción. De la misma gráfica de donde se obtiene el orden global de la reacción, es posible determinar el valor de la constante de velocidad k para cada temperatura, al observar que es el valor en el cual la función lineal interseca con el eje de los valores de $\ln r_A$, es decir, el eje de "y".

5.4.4. *Energía Aparente de Activación*

La expresión de velocidad de una reacción puede escribirse como el producto de un término dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición. El término dependiente de la temperatura, la constante de velocidad de reacción, está representado por la ley de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad (4)$$

Donde k_0 es el factor pre exponencial o factor de frecuencia, E_A es la energía de activación aparente de la reacción, R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Esta expresión se considera como una muy buena aproximación a la verdadera dependencia de la temperatura por parte de una reacción.

Partiendo de la linealización de la ecuación de Arrhenius, se establece la siguiente expresión:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln C_A \quad (5)$$

De esta forma, la pendiente resultante de graficar $1/T$ contra $\ln k$ será el valor correspondiente a la energía de activación aparente dividida entre la constante universal de los gases [34].

5.5. **Prueba de Estabilidad en Ciclos Redox**

Es importante señalar la importancia de la estabilidad térmica de los materiales utilizados para la generación de gas de síntesis en la operación de ciclos químicos, ya que se espera que los materiales empleados en este proceso estén expuestos a múltiples ciclos redox de absorción y liberación de oxígeno. Por lo tanto, se realizó una prueba redox de varios ciclos con el fin de comprobar la estabilidad térmica del NiWO_4 . Esto se evaluó exponiendo la

muestra a diez ciclos redox consecutivos y comparando el progreso del cambio de peso de cada ciclo en función del tiempo a una temperatura constante de 950°C utilizando 9%v CH₄/Ar y 2,2%v H₂O/Ar como gases reductores y oxidantes, respectivamente.

5.6. Simulación del Proceso

Previamente ha habido trabajos de simulación de procesos que han comprobado la viabilidad termodinámica de este material para la oxidación parcial del metano [70]. Sin embargo, el propósito de llevar a cabo la simulación ha sido demostrar con los parámetros cinéticos experimentales esta aseveración teórica alcanzada en trabajos previos con el fin de abrir paso a una alternativa aplicación de esta tecnología para la producción de syngas. Esto también podría llevar a una producción de hidrógeno sin la generación de CO₂ como subproducto, lo cual es denominado como hidrógeno azul [19]. Como lo reportado por Tijani et al. [71], donde utilizan la simulación de procesos con Aspen Plus, confirmaron la combustión en ciclos químicos del metano utilizando el NiO como fuente de oxígeno.

Antes de realizar el modelo, las variables consideradas para la simulación del proceso han sido las siguientes:

- Modelo termodinámico de cálculo de propiedades físicas.
- Temperaturas de operación en reactores (reducción y oxidación).
- Relación oxidante-combustible (reactor de reducción).
- Relación vapor de agua y metal reducido en reactor de oxidación.
- Flujo de recirculación del NiWO₄.

5.6.1. Modelación del Proceso

El diseño del modelo propuesto en esta investigación tiene como base el mismo principio de bucle químico de la conversión de metano. Este es un modelo en el que se basan varios

procesos para la generación de hidrógeno o gas de síntesis, por ejemplo el diseño del sistema de reactores de craqueo catalítico fluidizado [72].

Para la correcta modelación del proceso, es necesario cargar en el simulador todas las especies que son posibles según el sistema tratado. Este simulador dispone de una amplia base de datos donde se encuentran las especies necesarias para el proceso y cuenta con una gran variedad de equipos para las diferentes operaciones unitarias que se involucran. En esta simulación se utilizó un sistema termodinámico basado en la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Aspen, una variación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave, que es adecuada para procesos que involucran hidrocarburos y sus mezclas con componentes polares, combinaciones de moléculas pequeñas y grandes o sistemas ricos en hidrógeno en presiones medias y altas [73].

Para la etapa de oxidación parcial del metano, *i.e.*, la reducción del NiWO_4 , fue seleccionado el reactor RBatch del simulador. Este tipo de reactores es usado en procesos rigurosamente por lotes o semicontínuos con reacciones controladas por una velocidad determinada por cinéticas conocidas, como es el caso de la cinética global previamente determinada experimentalmente. Este reactor es denominado como RED dentro del modelo y es conectado a un primer ciclón (CYC) para la separación de productos sólidos por la corriente inferior y productos gaseosos por la parte superior, donde se espera que correspondan a los metales reducidos y el gas de síntesis, respectivamente.

Para la etapa de regeneración del NiWO_4 , el reactor RGibbs fue el elegido para la simulación del sistema de reactores, ya que es capaz de calcular el equilibrio químico entre cualquier posibilidad de componentes posibles en diferentes fases (sólidos, líquidos y gaseosos). Además, se asume que en este punto la cinética global determinada no varía con

respecto al equilibrio alcanzado con este reactor, debido a que se encuentra a una temperatura superior a 450 °C y con un tiempo de residencia suficiente para alcanzar dicho equilibrio [74]. Este modelo de reactor es capaz de detectar si hay especies sólidas en el equilibrio y calcula la cantidad en la que se encuentren. Este reactor es denominado como REGEN dentro del modelo y es conectado a un segundo ciclón (CYC2) para la separación de productos sólidos por la corriente inferior y productos gaseosos por la parte superior, donde se espera que correspondan a los metales reducidos y el gas de síntesis, respectivamente.

Este primer modelo es esquematizado en la Figura 5. Es a partir de este modelo del cuál se parten los análisis de sensibilidad necesarios en cada una de las etapas para determinar los valores óptimos para la generación máxima global de un syngas rico en hidrógeno.

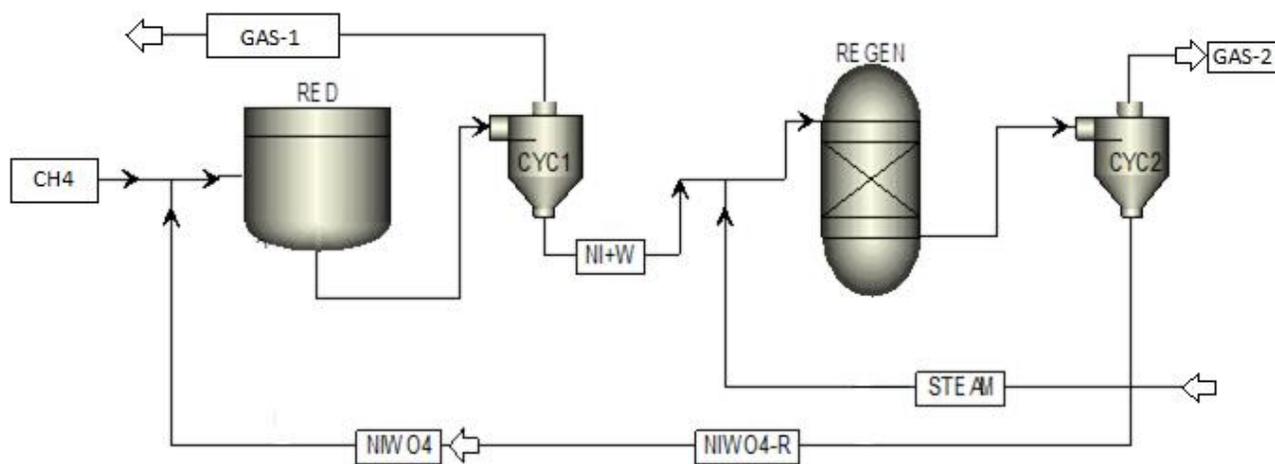


Figura 5. Esquema del modelo básico de simulación del bucle químico para la oxidación parcial del metano con NiWO_4 como transportador de oxígeno.

5.6.2. *Restricciones del Sistema*

Para llevar a cabo la simulación del proceso es necesario realizar restricciones, o condiciones consideradas al momento de la simulación, que se tendrán en cuenta en el sistema con el fin de tener mayor control en los resultados esperados [75]. Para este trabajo de investigación las restricciones del sistema a tomar en consideración durante la simulación del proceso son las siguientes:

- Los gases involucrados en el proceso se encuentran a presión atmosférica durante todas las etapas del proceso.
- El proceso ocurre en estado estable y a condiciones isotérmicas.
- Todas las corrientes de entrada al sistema se encuentran inicialmente a temperatura ambiente.
- La base de cálculo para la alimentación de metano al reactor de reducción se hace tomando como base la estequiometría de la reacción POX-MeO, es decir, 4 kmol/hr.
- Las temperaturas de las corrientes de productos de los reactores están a la misma temperatura de operación de éstos.
- Se debe evitar formación de depósitos de carbón para no tener limitaciones termodinámicas al momento de la regeneración del óxido metálico.
- Los cálculos de ingeniería de detalle y los esfuerzos mecánicos serán omitidos en la simulación del proceso debido a que constituyen parámetros de diseño de cada uno de los equipos involucrados, y que están fuera del alcance de la presente investigación.
- La simulación será llevada a cabo sin tomar en cuenta las distribuciones de tamaño de partícula de las especies sólidas debido a la ausencia de datos experimentales. Sin embargo, sí se especifican las posibles especies sólidas presentes (NiWO_4 ,

WO₂, WO₃, WC, C, Ni y W) con el fin de diferenciar las fases involucradas en cada etapa.

5.6.3. Análisis de Sensibilidad

Se realizaron dos principales análisis de sensibilidad locales en cada una de las etapas del proceso. El primer análisis tiene como objetivo encontrar el flujo mínimo necesario de alimentación de tungstato de níquel para llevar a cabo la reacción con una base de cálculo de 4 kmol/h de metano en el reactor donde se lleva a cabo la oxidación parcial del metano (reactor RED) basado en la reacción 10 de la oxidación parcial, donde por cada mol alimentado de NiWO₄ son estequiométricamente requeridos 4 moles de CH₄. Una vez realizado esto, en el mismo análisis de sensibilidad se varía la temperatura de esta misma operación con el fin de determinar la temperatura idónea a la cual se debe llevar el proceso para la obtención de mayores rendimientos hacia syngas rico en hidrógeno. El segundo análisis de sensibilidad, se lleva a cabo en el reactor donde se regenera el NiWO₄ según la reacción 11 (reactor REGEN) estudiando la variación de la temperatura de operación y el flujo molar de alimentación de vapor de agua para alcanzar la completa regeneración del tungstato de níquel y la producción adicional de una corriente gaseosa rica en hidrógeno.

5.6.4. Optimización

Como se observa en la Figura 5, las únicas entradas al sistema se son la alimentación de metano en el reactor RED y la alimentación de vapor a través de la corriente STEAM al reactor REGEN. Esto quiere decir que se cuenta con dos variables de entrada de materia, además de tener la libertad de poder hacer una variación de temperatura en cada uno de los reactores y variar el flujo de NiWO₄ dentro del sistema. Según lo antes planteado en la sección 2.5.2 el número de grados de libertad para cada reactor asciende a 2, ya que en cada reactor se encuentran tres variables de entrada para seguir la función dada por la reacción

dentro del mismo, lo que indica que puede haber una optimización basada en una función objetivo en cada uno de estas etapas.

5.7. Eficiencia Térmica

Una vez determinadas las variables óptimas de operación de la simulación, se procede a un balance energético del sistema para proponer una mejora y obtener una mayor eficiencia térmica. Por ejemplo, las temperaturas de las corrientes de productos de los reactores, que tienen la misma temperatura del reactor de salida correspondiente, pueden ser consideradas para un intercambio de calor entre las corrientes de entrada al sistema de reactores. Esto último al aplicar un análisis Pinch, los cuales se refieren a la implementación de diversos métodos obtenidos mediante el análisis de los requerimientos energéticos de un proceso determinado con el fin de encontrar diseños controlables y económicamente óptimos [76]. Este análisis se lleva a cabo en esta investigación el con la ayuda de la simulación de procesos, ya que el simulador Aspen Plus cuenta con una variedad de intercambiadores de calor que pueden ser usados para aprovechar el gradiente de temperatura entre las corrientes de entradas y salidas involucradas en el sistema. Al mismo tiempo, esto se complementa con la adición de dos equipos para la combustión de metano para la generación de calor necesario para la operación de cada uno de los reactores.

Una vez obtenido este nuevo esquema con las variables optimizadas y con el arreglo de intercambiadores de calor y los quemadores necesarios para cada reactor, se realizan los cálculos de la eficiencia térmica global del proceso al obtener el balance de materia global siguiendo la ecuación de la eficiencia térmica señalada en la sección 2.5.4. Con la excepción de que los trabajos mecánicos de los equipos utilizados para el manejo de los flujos hacia los reactores, separadores e intercambiadores de calor, no son tomados en

cuenta debido a que estos se calculan principalmente con ingeniería de detalle del proceso. Por otro lado, los requerimientos energéticos se calculan automáticamente en la simulación del proceso modelado. Considerando esto, así como también los reactivos y productos que se obtienen, la eficiencia térmica se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\eta_{th} = \frac{\dot{m}_{H_2} \times LHV_{H_2} + \dot{m}_{CO} \times LHV_{CO}}{\dot{m}_{CH_4} \times LHV_{CH_4} + \dot{q}_i} \quad (6)$$

Cabe señalar que, para considerar un rango de eficiencia térmica aceptable, se sustituye en la fórmula el valor calorífico superior (HHV) de cada una de las especies involucradas en las entradas y salidas del proceso en lugar del LHV para fijar el límite superior que pudiera alcanzar la eficiencia térmica en un momento determinado. En la Tabla 4 se pueden observar los valores de HHV y LHV de las especies de interés involucradas en las entradas y salidas del proceso.

Tabla 4. Valores de HHV y LHV de principales compuestos del proceso.

Combustible	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Hidrógeno (H ₂)	142.2	121.2
Monóxido de carbono (CO)	10.1	10.1
Metano (CH ₄)	55.5	50.0

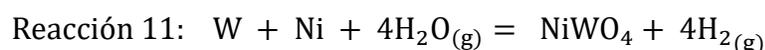
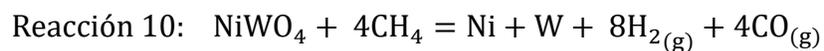
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto se resumen en los obtenidos en la etapa experimental y los obtenidos en la etapa de simulación del proceso. En la etapa experimental resaltan las cinéticas globales y la estabilidad del material en los ciclos redox; y en lo que respecta a la simulación del proceso, los resultados destacables son las condiciones que se determinan como óptimas para el proceso hacia una generación global de syngas rico en hidrógeno y el balance de materia que ayuda a determinar la eficiencia térmica del proceso final.

6.1. Análisis Termodinámico

En el análisis termodinámico del sistema se realizaron los gráficos del cambio en la energía libre de Gibbs en función a la temperatura con en el software HSC Chemistry 9 según las reacciones de cada reactor involucrado.

Los resultados obtenidos de este análisis termodinámico muestran el comportamiento espontáneo o no espontáneo de cada una de las reacciones globales en los diferentes reactores. La reacción global llevada a cabo en el reactor de oxidación parcial de metano (reactor RED) está señalada en la Reacción 10 y la reacción global llevada a cabo en el reactor donde se regenera el NiWO₄ es la que se indica en la Reacción 11. Las reacciones globales se consideran espontáneas en las regiones donde el ΔG tiene valores menores que cero.



Los resultados mostrados en la Figura 6 señalan que, en el reactor de reducción del óxido metálico en atmósfera de metano (RED), la oxidación parcial del metano es posible de manera espontánea a temperaturas mayores a los 650°C; mientras que, en el reactor de oxidación en atmósfera de vapor de agua (REGEN), la regeneración del NiWO₄ es posible a temperaturas menores a los 850°C. Estos resultados proponen una ventana de operación en la que coinciden ambos reactores que va de 650-850°C, aproximadamente.

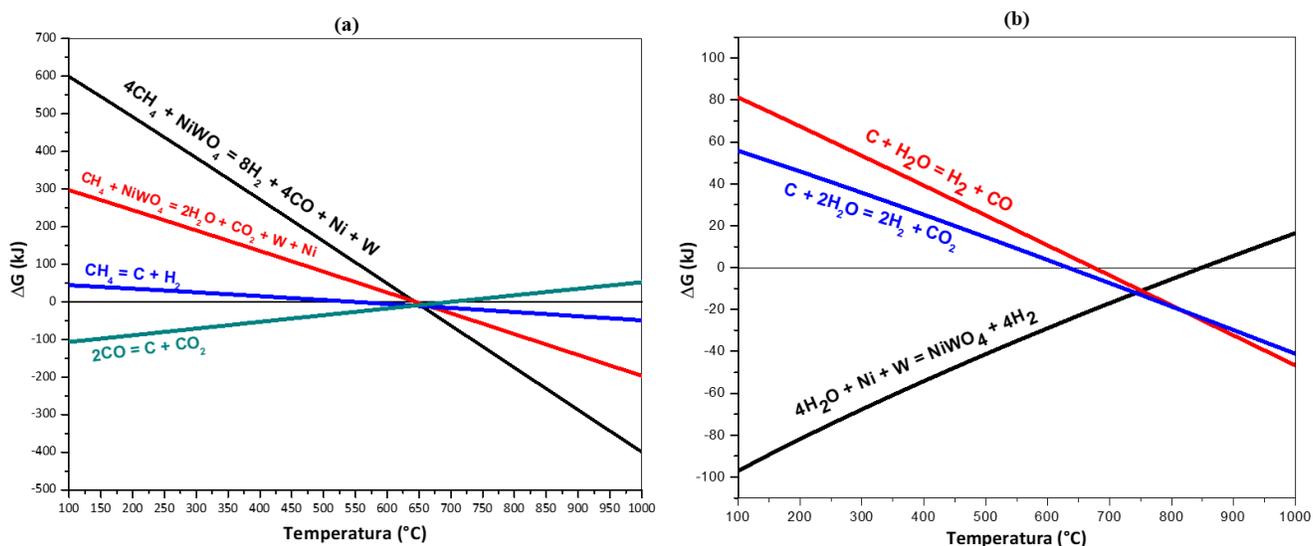


Figura 6. Análisis termodinámicos del reactor RED (a) y el reactor REGEN (b).

En el primer reactor, según los resultados del análisis mostrado en Figura 6a, indican que la reacción de oxidación parcial del metano con el NiWO₄ sólo se lleva a cabo de manera espontánea a temperaturas mayores a 650 °C. En esta área también es posible observar que en las reacciones espontáneas que se pueden llevar a cabo son la oxidación completa del metano y la formación de carbón depositado sólo mediante la reacción de descomposición del metano que puede observarse en color azul en la Figura 6a. Por otro lado, en este mismo análisis, pero para el reactor de regeneración mostrado en la Figura 6b, es posible

observar que la reacción de regeneración del óxido metálico con vapor de agua sólo se presenta de manera espontánea a temperaturas menores a los 850 °C (Reacción 11). Por lo que es evidente que, en el reactor de oxidación REGEN, sólo es posible regenerar el óxido metálico y gasificar los posibles restos de carbón depositado provenientes del primer reactor en un rango de temperaturas entre los 615 y los 850 °C. La presencia de los depósitos de carbón en el reactor REGEN haría que el sistema fuera cada vez menos eficiente con respecto al número de ciclos al que se someta el transportador de oxígeno, es por ello que se buscarán las condiciones bajo las cuales no se encuentren estos depósitos experimentalmente. Una de estas condiciones, basados en estos mismos análisis, sería evitar la formación de carbono mediante la descomposición de metano haciendo que haya un exceso de NiWO_4 , y así promover las reacciones de oxidación del metano.

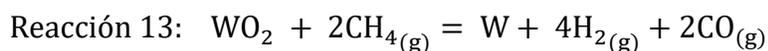
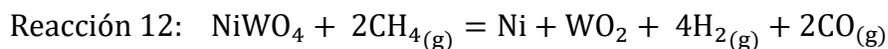
Basados en los resultados de estos análisis termodinámicos, es de esperarse que se tenga una generación global de un gas de síntesis rico en hidrógeno, ya que en el primer reactor se generaría un syngas con una relación molar de 2:1 que, una vez incluido el H_2 generado en el reactor de regeneración del NiWO_4 , el syngas global del sistema tendría una relación molar teórica de 3:1.

6.2. Caracterización

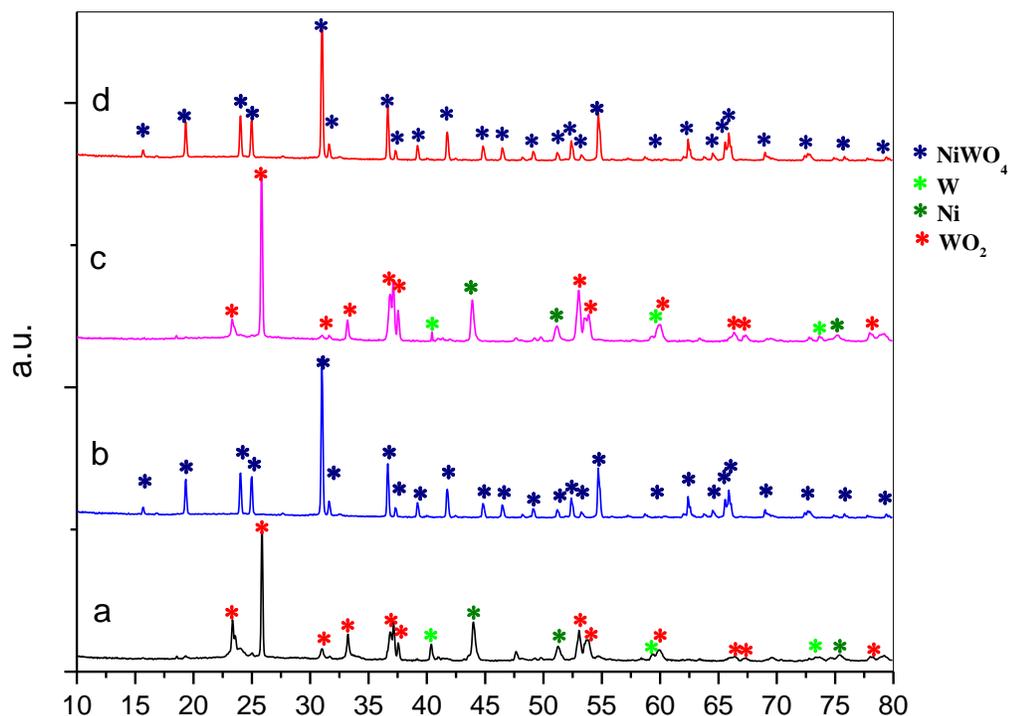
Difracción de Rayos X

La figura 7a muestra el difractograma obtenido del NiWO_4 reducido bajo una atmósfera de CH_4/Ar al 9% en un TGA (*muestra R*), aquí se observa claramente que las especies de Ni, WO_2 y W son las únicas especies sólidas presentes, lo que indica una reducción aún incompleta del tungstato de níquel. Esto debido a que al momento de la toma de la muestra, la reacción aún se encontraba en la etapa de reducción que, como se verá más adelante en la

sección de los resultados de la prueba de estabilidad, se encontraba en un estado donde la cinética se domina por fenómenos difusivos hacia la reducción total. Es evidente que el WO_2 es una especie intermediaria junto con el Ni y W en el proceso hacia la reducción total de NiWO_4 , por lo que la etapa de reducción se puede resumir en dos principales etapas indicadas en las Reacciones 12 y 13. En la primera etapa se reducen simultáneamente el NiO y el WO_3 que conforman la estructura del NiWO_4 ($\text{NiO}\cdot\text{WO}_3$) para dar lugar al Ni y al WO_2 que se observan en la Figura 7(a). Sin embargo, en esta figura también puede observarse la presencia del W, que indica que la reacción 11 se está llevando a cabo hacia la reducción total. Esta ruta de reacción es consistente con la reportada previamente por el equipo de Ahmed [77], donde redujeron diferentes muestras de mezclas de NiO- WO_3 bajo una atmósfera reductora de CH_4/H_2 con la finalidad de obtener Ni-WC, aquí encontraron que las muestras se reducían completamente hasta la formación de Ni-W, y era justo después de alcanzar este punto que comenzaba la formación del WC que estaban buscando. Es gracias a que no se ha alcanzado una reducción total que no se observa la formación de depósitos de carbón en ningún momento de esta etapa, lo cual es favorable para el uso de este material como transportador de oxígeno.



Por otro lado, la Figura 7b muestra el difractograma obtenido después de la oxidación con 2.2 %v de $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (*muestra RO*). Este difractograma corresponde a la fase cristalográfica del tungstato de níquel (NiWO_4) de acuerdo con el código de colección ICSD 015852 [78]. En esta etapa, es importante notar que el Ni metálico no es termodinámicamente posible de ser oxidado con vapor hacia el NiO [79].

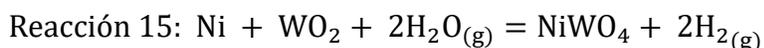
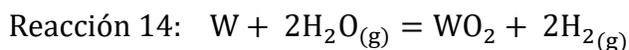


20

Figura 7. Patrones de DRX de la muestra inicial (a), de la reducción completa (b), de la oxidación después de un ciclo redox (c) y de la oxidación completa tras 10 ciclos redox de TGA (d).

Gracias a estudios realizados previamente por el equipo de esta investigación en un trabajo previo para el uso de este mismo material en un bucle químico para el almacenamiento de hidrógeno, se logró explicar la ruta hacia la regeneración del NiWO_4 partiendo de las fases reducidas $\text{Ni} + \text{W}$ [80]. En primer lugar, el W se oxida a WO_2 según la Reacción 14 y, en segundo lugar, el Ni y el WO_2 se oxidan con vapor según la reacción sólido-gas indicada en la Reacción 15. Es importante señalar que el dióxido de tungsteno (WO_2) formado previamente reacciona junto con el Ni mediante una reacción sólido-sólido-gas en presencia de H_2O , este último proporciona el oxígeno necesario para la formación de

NiWO₄. Además, una forma de explicar estos resultados puede basarse en el hecho de que presumiblemente la inclusión de Ni en la red cristalina del dióxido de tungsteno (WO₂) inhibe la formación de la fase WO₃ durante su oxidación con vapor de agua. Esto favorece simultáneamente la formación de la fase de tungstato de níquel (NiO·WO₃ o NiWO₄) cuando se sigue oxidando, que es en consecuencia la fase final encontrada según los resultados de difracción de rayos X reportados en la Figura 7b. Esto último se debe a que es termodinámicamente imposible oxidar el Ni con vapor de agua, como previamente se mencionó en la sección de análisis termodinámico. Por lo tanto, la única fuente de oxígeno capaz de oxidar W + Ni debe ser a través de una ruta de reacción que involucre la formación de WO₂ como especie intermedia, lo cual es consistente con los resultados de la caracterización de difracción de rayos X (XRD) que conducen a la reacción de regeneración global indicada previamente en la sección de los resultados del análisis termodinámico en la Reacción 11.



Además, la Figura 7c indica que la muestra reducida alcanzó de nuevo las mismas especies de la primera reducción (Ni, W y WO₂), en este caso correspondiente al segundo ciclo realizado en las mismas condiciones reductoras empleadas anteriormente (*muestra ROR*). Este difractograma indica que ocurre la misma secuencia de reacciones propuestas para la primera reducción. Por último, en la Figura 7d se identifica el punto final de la oxidación después de 10 ciclos redox consecutivos de la *muestra 10c*, alcanzando de nuevo el %w correspondiente a la especie totalmente oxidada e identificando la misma fase

cristalográfica correspondiente al del tungstato de níquel encontrada desde el primer ciclo redox en la muestra RO observada en la misma Figura 7b.

Área Superficial BET

Por otra parte, el análisis BET de la muestra fresca de NiWO₄ indica un área superficial de 4.25 m²/g, lo que concuerda con los resultados encontrados por Quintana et al. [81] quienes reportaron un rango de áreas superficiales BET entre 16 y 3 m²/g producidas por el método de precipitación y calcinadas a 400 y 800°C, respectivamente. Debido a la pequeña cantidad de muestra empleada durante los ensayos TGA (20 mg) no fue posible realizar el análisis BET de otras muestras producidas durante el ensayo TGA.

Análisis SEM y EDS

La Figura 8 presenta las imágenes de SEM de las muestras de NiWO₄ en los diferentes pasos descritos en la prueba de TGA presentada en la Figura 4, donde se indica la el momento donde se encuentran las muestras *i*, *R*, *RO*, *ROR* y *10c* dentro del bucle químico. Adicionalmente, en el Apéndice I pueden encontrarse imágenes adicionales correspondientes a las micrografías de las distintas muestras.

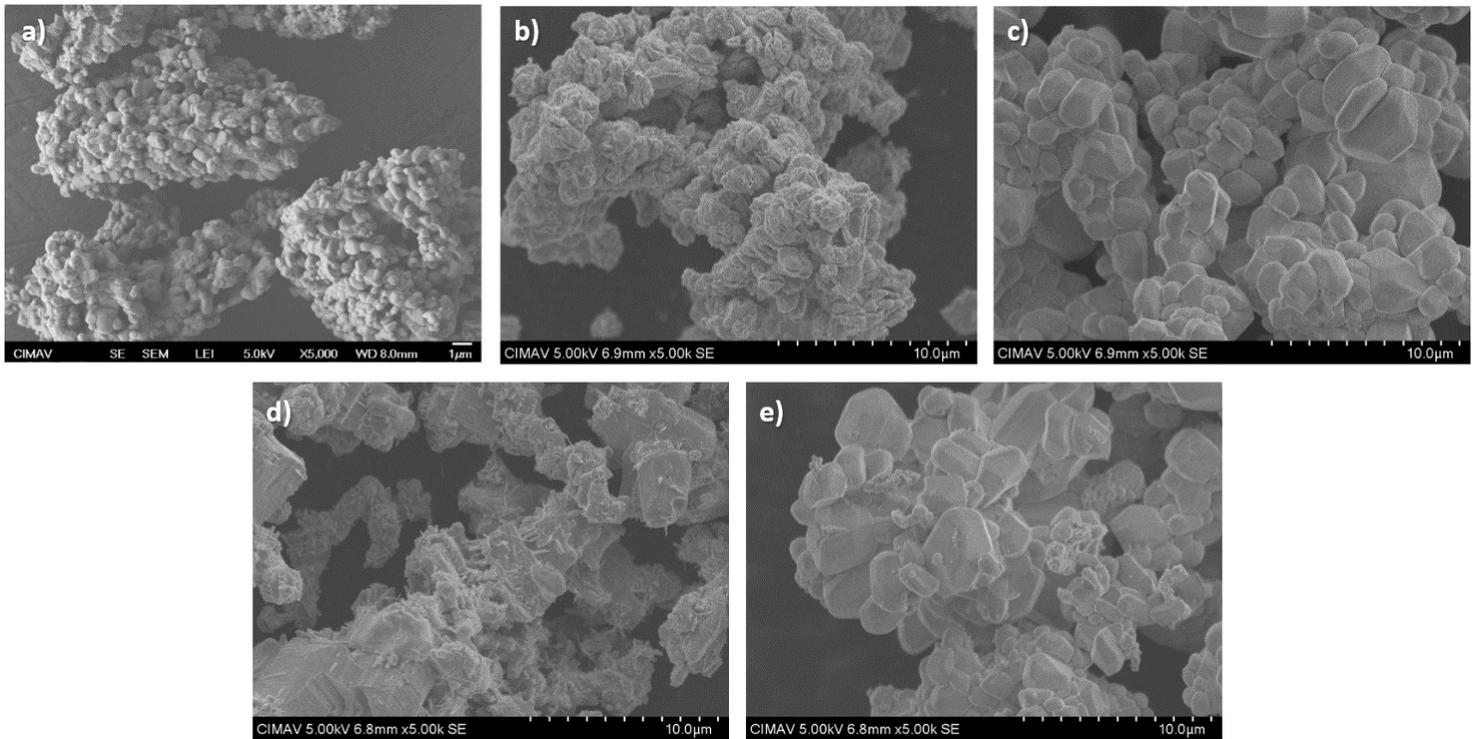
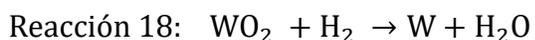
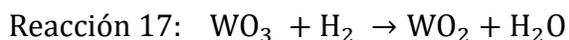
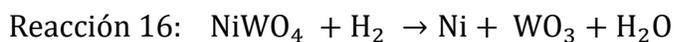


Figura 8. Imágenes SEM de las muestras *i* (a), *R* (b), *RO* (c), *ROR* (d) y *10c* (e).

En la Figura 8(a) se puede observar que la muestra *i* de NiWO_4 está compuesta por partículas aglomeradas no porosas (tipo roca) de morfologías poligonales con tamaños aproximados a $1 \mu\text{m}$ algo similar a lo reportado por Quintana et al. [81], donde reportan tamaños de entre 1 y $5 \mu\text{m}$ para el NiWO_4 sintetizado. La diferencia principal en esta reducción de tamaño se puede atribuir a que la muestra *i* ya ha sido sometida a una reducción previa con $5\% \text{v H}_2/\text{Ar}$ y reoxidada con $2.2\% \text{v de H}_2\text{O}/\text{Ar}$ como una adaptación inicial acelerada de la muestra a los ciclos redox. Esto se debe a la oxidación de la red porosa de partículas que queda luego de la reducción completa con H_2 , produciendo así partículas más pequeñas que forman grupos de aglomerados [80].

Por otro lado, en la Figura 8(b) se observa la muestra *R*, luego de la primera reducción con CH_4 . Aquí puede observarse una morfología que tiende hacia la sinterización del material en una morfología tipo roca no porosa y con crecimiento de las partículas, señal de

sinterización del material, que forma una red aglomerada por partículas que oscilan entre 1 y 2 μm . Morfologías similares han sido observadas anteriormente por Tatsumi et. [82] al para el NiO-NiFe₂O₄ y Ahmed et al. [83] para el NiWO₄ calcinado en un rango de temperatura de 750 a 900°C. Según estos autores y Kang y Jeong [84], el proceso de reducción con hidrógeno es el siguiente:



Este proceso de reducción con hidrógeno tiene cierta similitud con el que se plantea en las reacciones 12 y 13 con metano, con excepción del paso de la formación del WO₃ que no se observa en el presente trabajo de investigación mediante DRX. Sin embargo, no se ha intentado explicar la formación de la morfología sólida no porosa resultante tras el proceso de reducción del NiWO₄ con H₂ ni con CH₄ por ninguno de los autores anteriormente mencionados. Por ello se propone que, primeramente, se parte de una partícula sólida no porosa de NiWO₄, que según la Reacción 12 conduce a la formación de partículas de Ni que rodean y encierran a las partículas de WO₂. Estas especies de WO₃ encerradas por partículas de Ni pueden explicarse en función de los resultados de una investigación realizada por Inomata et al. [85], quienes demostraron que la difusión en estado sólido entre el W y el Ni en un rango similar de temperaturas (como el utilizado en la presente investigación) está controlada principalmente por la difusión superficial y de volumen. Con esto, el Ni formado en esta primera etapa evita la contracción del material resultante, mientras que las especies formadas de W comienzan a difundirse a través del Ni y se produce la formación de partículas interiores de especies de W rodeadas de partículas de

Ni. A este fenómeno se denomina recristalización inducida por difusión (DIF) que produce predominantemente especies de W en Ni por difusión de volumen, lo que se ve potenciado por la alta difusividad de W en Ni ($D = 9.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ a $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) donde se forman huecos iniciales debido a la reducción de NiO a Ni. Sin embargo, el WO_2 sigue sin reducirse y el tamaño de las partículas originales de NiWO_4 puede mantenerse durante esta primera reacción de reducción con una forma de partículas tendiendo a la aglomeración. En la segunda etapa de reducción, el WO_2 se reduce a W, con la consecuente liberación de hidrógeno y monóxido de carbono según la Reacción 13. Esta generación de gas es la que presumiblemente genere que la morfología resultante quede más expandida en comparación al tamaño de los aglomerados de la muestra sin reducir *i*. Esto genera una morfología de aglomerados de mayor tamaño propia de un proceso de sinterizado en una red irregular.

La Figura 8(c) confirma que esta aglomeración y expansión antes explicada del material reducido se regenera para formar partículas de mayor tamaño a las que inicialmente se encontraban en la muestra *i*. En esta imagen se observan partículas independientes aglomeradas cuyo tamaño oscila entre 2 y 6 μm . Este cambio en el tamaño de las partículas de NiWO_4 probablemente se deba a la rápida reacción de oxidación con el vapor de agua que se lleva a cabo, partiendo de un material cuya morfología favorece la difusión de las moléculas de H_2O a pesar de tratarse de una limitación por fenómenos de transporte, como se verá en la sección de cinética global.

En el caso de la Figura 8(d) puede observarse que se repite el patrón de formación de redes expandidas de partículas aglomeradas después de la segunda reducción con metano, repitiéndose lo antes descrito para la primera reducción. La diferencia con la primera reducción con metano de la Figura 8(b) radica básicamente en el tamaño de las partículas

aglomeradas, las cuales son claramente más grandes y oscilan entre 1 y 4 μm . Este comportamiento puede explicarse porque, a diferencia de la primera reducción, aquí la reducción comienza con partículas iniciales más grandes. Esto es consistente a partir de este ciclo, lo que se confirma por la morfología de la muestra oxidada después de 10 ciclos redox *10c* mostrados en la Figura 8(e), cuyas partículas aglomeradas son similares en forma y tamaño que las mostradas en la imagen de la Figura 8(c).

En resumen, después del primer ciclo, el cambio más significativo en la muestra fue su morfología, que sufrió importantes cambios como se muestra en la Figura 8(b) (imágenes SEM de la primera reducción) y en la Figura 8(c) (oxidación del primer ciclo). La morfología de la muestra oxidada después del primer ciclo no es claramente la misma que la de la *muestra i* de NiWO_4 de la Figura 8(a). Sin embargo, la morfología de la muestra oxidada al principio del segundo ciclo de la Figura 8(c) y es muy parecida a la morfología de la muestra *10c* después de diez ciclos redox de la Figura 8(e). La razón por la que se hizo una comparación en términos de resultados de caracterización entre el segundo y después de diez ciclos obedece al hecho de que después del segundo ciclo el material es consistente en términos de morfología y esto es una característica clave en el comportamiento del material bajo operación cíclica. Este comportamiento indica que después del primer ciclo el material comienza a adaptarse a las condiciones del bucle de reacción y alcanza su estabilidad reactiva y térmica, ya que después de este segundo ciclo y más allá (hasta 10 ciclos consecutivos observados) no hay ninguna diferencia significativa en términos de reactividad, composición y morfología. Esto se reflejó en los correspondientes resultados de caracterización (análisis difracción de rayos X, microscopía

electrónica de barrido y la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva) obtenidos después de diez ciclos consecutivos, que establecieron la estabilidad del NiWO₄.

Tabla 5. Resultados EDS de las muestras de NiWO₄ *i*, *R*, *RO*, *ROR* y *10c*.

Composición Elemental (%w)					
Elemento	NiWO ₄ - <i>i</i>	NiWO ₄ - <i>R</i>	NiWO ₄ - <i>RO</i>	NiWO ₄ - <i>ROR</i>	NiWO ₄ - <i>10c</i>
O	21.83	11.4	22.22	9.9	23
W	57.92	71.3	58.73	69.4	57.1
Ni	20.25	17.3	19.05	20.7	19.9

La Tabla 5 muestra los resultados del análisis EDS de las muestras *i*, *R*, *RO*, *ROR* y *10c*. Las imágenes del mapeo EDS también se presentan en Apéndice II. Los valores de composición elemental de la Tabla 5 de la muestra *i* coinciden con la composición teórica del NiWO₄, la cual es aproximadamente 21% O, 60% W y 19% Ni. Por otro lado, la muestra *R*, que teóricamente debería estar compuesta sólo por 24% Ni y 76% W presenta una composición similar a la que solamente forman el Ni + WO₂, de 12% O, 67% W y 21% Ni. Para el caso de la muestra *RO* la composición vuelve a ser prácticamente la misma que para el NiWO₄. Y, para la muestra *ROR*, esta vez hay menos cantidad de oxígeno comparado con la primera reducción *R*, lo que indica que se ha alcanzado un mayor grado de reducción del primer al segundo ciclo. Finalmente, en los resultados de la muestra *10c*, se vuelve a presentar la composición porcentual en peso correspondiente a al NiWO₄, confirmando la composición inicial de la muestra.

6.3. Estudio Cinético Global

6.3.1. Cinética Global de Reducción del NiWO₄

Los resultados obtenidos de las velocidades iniciales siguiendo la metodología experimental pueden observarse en las tablas 2, 3 y 4 según las temperaturas usadas de 870,

910 y 950 °C, respectivamente. Cada prueba se ha realizado por duplicado, obteniendo valores más representativos de acuerdo a la repetitividad.

Tabla 6. Resultados de velocidades iniciales a 870°C.

[CH ₄]	-ln(CH ₄)	r _{A-1}	r _{A-2}	ln(r _{A-1})	ln(r _{A-2})
0.05	2.9957	0.0102	0.0107	4.6	4.5
0.07	2.6593	0.0137	0.0140	4.3	4.3
0.09	2.4079	0.0212	0.0201	3.9	3.9

Tabla 7. Resultados de velocidades iniciales a 910°C.

[CH ₄]	-ln(CH ₄)	r _{A-1}	r _{A-2}	ln(r _{A-1})	ln(r _{A-2})
0.05	2.9957	0.0197	0.0155	3.9	4.2
0.07	2.6593	0.0298	0.0218	3.5	3.8
0.09	2.4079	0.0382	0.0316	3.3	3.5

Tabla 8. Resultados de velocidades iniciales a 950°C.

[CH ₄]	-ln(CH ₄)	r _{A-1}	r _{A-2}	ln(r _{A-1})	ln(r _{A-2})
0.05	2.9957	0.0288	0.0244	3.5	3.7
0.07	2.6593	0.0425	0.0355	3.2	3.3
0.09	2.4079	0.0544	0.0461	2.9	3.1

Estos resultados demuestran que las velocidades iniciales de reacción se ven favorecidas conforme aumenta la temperatura, teniendo un aumento aparente cercano a 2.5 veces mayor de una temperatura de 870 a 950 °C.

Como se ha descrito anteriormente, las velocidades iniciales fueron utilizadas y linealizadas para poder ser graficadas con respecto a las respectivas concentraciones de metano con el fin de determinar los parámetros cinéticos globales.

Los datos obtenidos de las velocidades iniciales de reducción son graficados y mostrados en la Figura 9, los cuales han demostrado tener una aceptable correlación lineal con todos

los valores experimentales dentro de los valores marcados por las bandas de predicción. De estos datos se obtuvo un orden de reacción global para el material entre 1.09 y 1.17. Por lo tanto, se puede concluir que la muestra presenta un primer orden de reacción global con respecto a la concentración de metano.

Como se ha mencionado anteriormente, mediante una cuidadosa observación de la respuesta del TGA durante la reducción del NiWO_4 , es evidente un cambio de pendiente, que está relacionado con las diferentes reacciones que tienen lugar en este proceso. Según Kang y Jeong [84] y Sidhar [86] la cinética de la reducción del NiWO_4 sólo con hidrógeno y Ahmed [83] con una mezcla de hidrógeno y metano, la reacción se produce en dos pasos, los cuales coinciden con los expuestos en las reacciones 12 y 13.

Ahmed et al. [77], [87] dividieron la reacción de reducción de NiO-WO_3 con H_2 y mezclas de CH_4/H_2 en tres etapas y calcularon las constantes de reacción para cada etapa mediante un modelo teórico de 700 a 1000 ° C. En sus datos, se puede observar que, en el mismo rango de temperatura, la constante de reacción tiene un aumento de aproximadamente 2.3, 3 y 2.9 veces en la primera, segunda y tercera etapas, respectivamente. Es importante mencionar que sus valores concuerdan bien con las constantes de velocidad experimentales obtenidas en la presente investigación al considerar que la reducción con metano es de esperarse que cuente con una menor velocidad que la reducción con H_2 o con una mezcla de CH_4/H_2 .

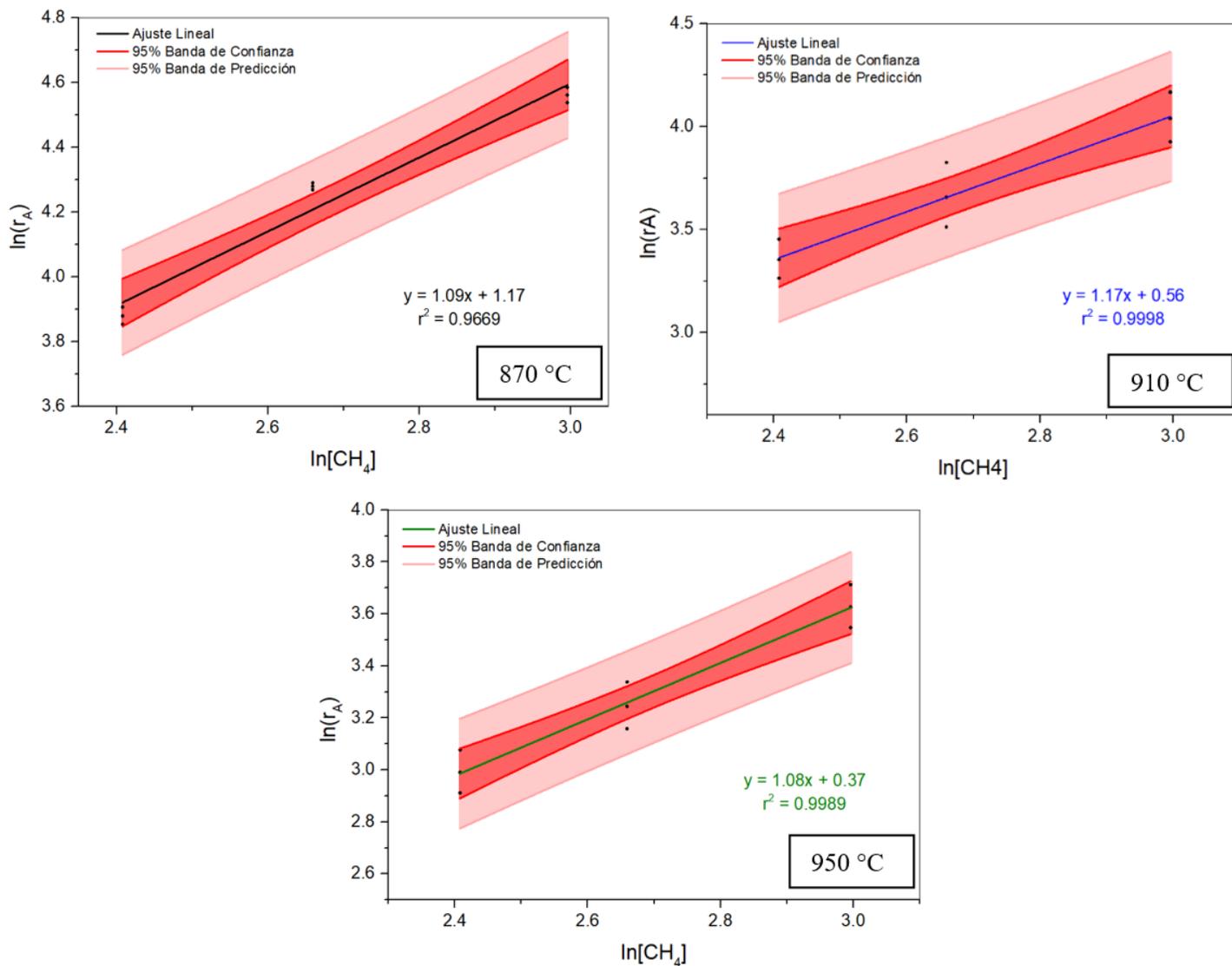


Figura 9. Gráficos de orden de reacción global para la reducción del NiWO_4 a diferentes temperaturas respecto a la concentración de CH_4 .

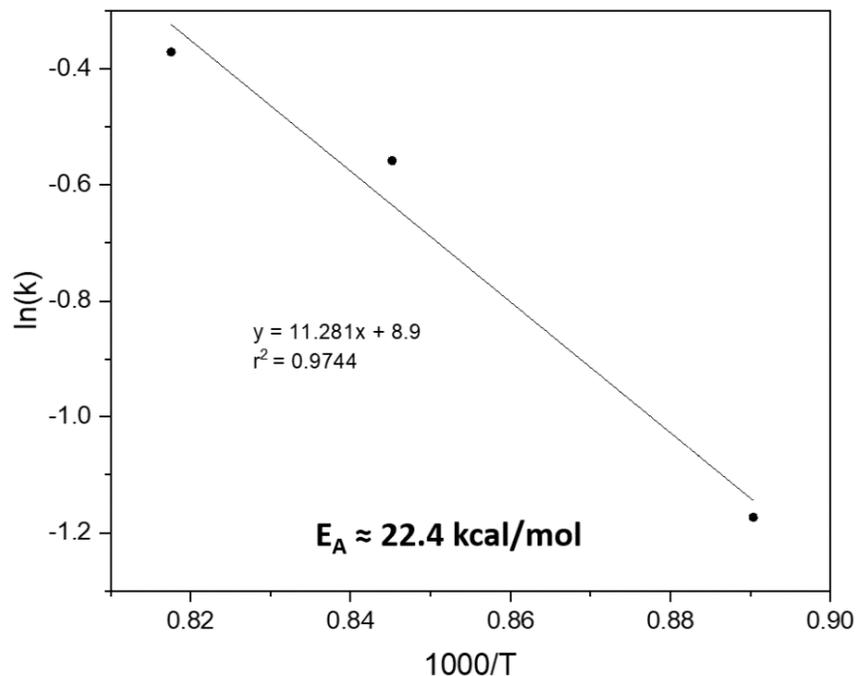


Figura 10. Gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación aparente (E_A) de la reacción de reducción del NiWO_4 con metano.

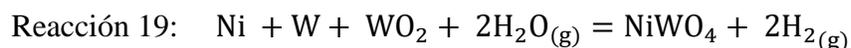
Utilizando los valores de las constantes k generados en la Figura 9, se pueden calcular los gráficos de Arrhenius para cada paso de reducción, que se presentan en la Figura 10. A partir de estos gráficos, se puede observar que la energía aparente de activación para la reducción del NiWO_4 durante la oxidación parcial del metano es de 22.4 kcal/mol. Esta energía muestra que se encuentra sobre los límites de lo que convencionalmente se conocen como las reacciones que suelen estar limitadas por fenómenos difusivos [88]. Tal es el caso presentado por Ahmed et al. [77], que reportaron energías de activación entre 10 y 70 kcal/mol para mezclas de NiO y NiWO_4 en las primeras etapas de reducción de hidrógeno/metano, y atribuyeron estos valores a la reacción de superficie que incluye la reacción química en sí, así como otros fenómenos físicos.

En otro trabajo de investigación relacionado con el estudio cinético de reducción con metano del CoWO_4 , De Los Ríos et al. encontraron una energía de activación aparente de

36 kcal/mol para una muestra de CoWO₄ puro, una de 22.7 kcal/mol para una muestra de CoWO₄-Ni y una de 26.5 kcal/mol para una muestra de CoWO₄-La, demostrando que el dopaje de este tungstato con Ni y La le da la capacidad al material de reducir su energía de activación favorablemente. Siendo el Ni el que mayor reducción presentó y cuyo valor es muy similar al valor de energía de activación aparente determinado para la reducción con metano del NiWO₄.

6.3.2. Cinética Global de Regeneración del NiWO₄

De acuerdo con los resultados del seguimiento de la prueba por TGA, se puede observar que la oxidación de las especies reducidas (Ni + W + WO₂) se produce en una única y rápida línea recta que abarca casi todo el proceso de oxidación (aproximadamente el 99 %w). El 1 %w restante puede atribuirse a las limitaciones difusionales de las moléculas de H₂O para alcanzar una pequeña porción de la especie reducida no reaccionada siguiendo un modelo de contracción del núcleo (*shrinking core model*). Por lo tanto, el análisis cinético de la etapa de oxidación se realizó teniendo en cuenta el proceso de reacción de oxidación global como se indica en la Reacción 19 sólido-sólido-gas.



La Figura 11, presenta los resultados de un gráfico de $\ln [\text{H}_2\text{O}]$ frente a $\ln (-r_A)$ para las tres temperaturas de oxidación de 730, 800 y 870°C, donde la pendiente de cada línea representa el orden de reacción global y el cruce con el eje y la constante de reacción a cada temperatura. Según los resultados de esta figura, el orden de reacción varió de 0.99 a 1.08, lo que representa un orden de reacción global de uno con respecto a la concentración de H₂O, mientras que las constantes de reacción fueron de 0.053, 0.074 y 0.102 s⁻¹ para 730, 800 y 870°C, respectivamente.

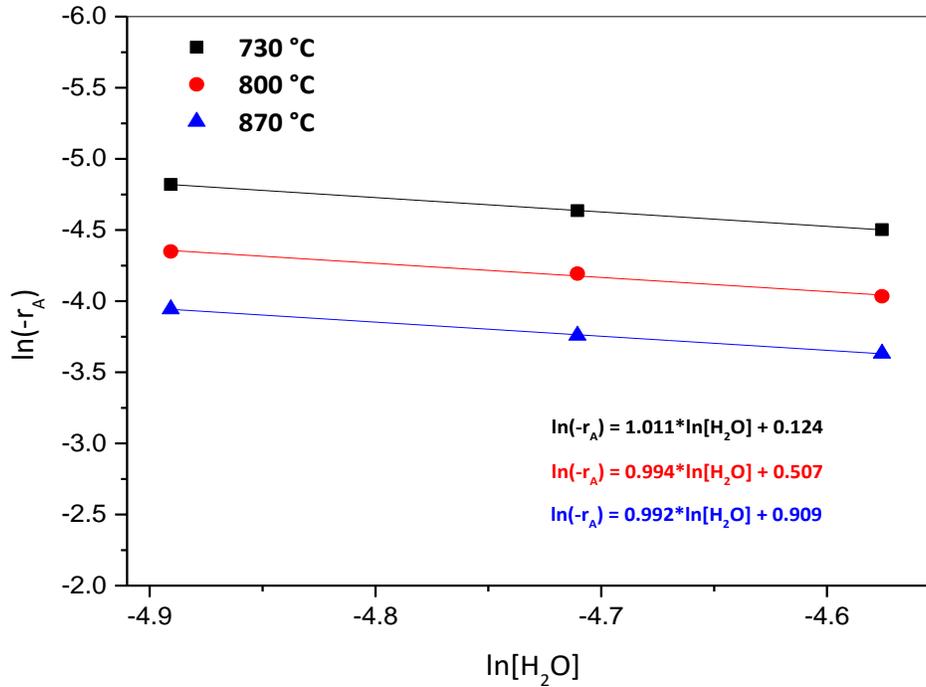


Figura 11. Gráfico de orden de reacción global para la regeneración del NiWO₄ respecto a la concentración de H₂O.

Además, la figura 12 presenta el gráfico de Arrhenius para la etapa de oxidación. En el caso de la reacción de oxidación con vapor, la energía de activación global obtenida fue de 12.8 kcal/mol. Este valor se encuentra dentro de los valores que convencionalmente se conocen que pueden estar limitados por fenómenos de transporte [88]. Aquí, es importante indicar que según los resultados de DRX del proceso de oxidación presentados anteriormente, el mecanismo identificado para la oxidación de Ni + W a NiWO₄ comienza con la oxidación de W por el vapor para formar WO₂ + H₂ y en un segundo paso Ni + WO₂ + H₂O reaccionan simultáneamente para formar NiWO₄ + H₂ en una reacción sólido-sólido-gas, lo cual puede ser la explicación de que la energía de activación aparente se encuentre dentro del rango convencional que las limitaciones por fenómenos difusivos establecen, ya que la difusión sólida es más lenta que la gaseosa. Durante el proceso de oxidación no se formó WO₃ como especie intermedia. Este comportamiento es coherente con estudios anteriores

realizados por Wendel [89] y Smolik et al. [90], [91] que describe la oxidación de W con H₂O de la siguiente manera:

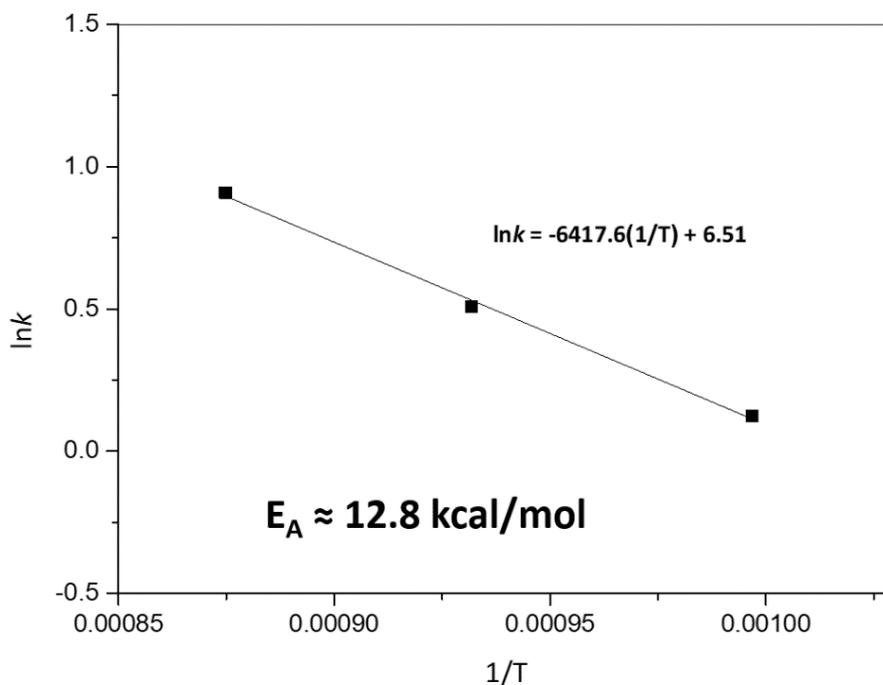
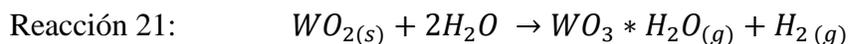
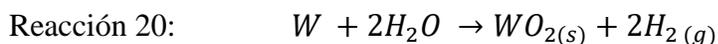


Figura 12. Gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación aparente (E_A) de la reacción de regeneración del NiWO₄ con H₂O.

Encontraron que la formación de la especie gaseosa WO₃·H₂O conduce a la pérdida del W bajo atmósferas de vapor de agua en un rango de temperatura entre 200 y 1100 °C. Además, Sabourin y Yetter [92] realizaron la oxidación del W con una mezcla de vapor e H₂ para inhibir la formación de especies volátiles de W y, en consecuencia, la pérdida de tungsteno con la especie gaseosa antes descrita.

El hecho de que todo el W haya reaccionado con Ni y H₂O para formar NiWO₄ y que no se haya encontrado ninguna pérdida de W durante las pruebas de TGA corrobora que el WO₃

no es un intermedio durante la etapa de oxidación y que la formación en NiWO₄ impide la volatilización del W en la presente investigación. Además, la energía de activación para la oxidación de W con vapor ha sido reportada como 30.8 y 33.2 kJ/mol según Smolik et al. [90], [91], que es 2.6 veces mayor que la energía de activación reportada en la Figura 12, esto se atribuye presumiblemente a la presencia de Ni durante el proceso de oxidación y a la morfología antes descrita de Ni + W + WO₂ que presenta una red de partículas aglomeradas como se ve en las Figuras 7b y 7d de SEM. Esta particular morfología presumiblemente facilita la difusión del vapor de agua reactivo, aumentando así la cinética de oxidación del Ni + W + WO₂ hacia la regeneración final del tungstato de níquel. Se necesitaría un estudio cinético de modelización adicional para determinar la energía de activación de las reacciones intrínseca y las posibles limitaciones de transporte de masa y/o difusión durante la etapa de oxidación, sin embargo, estos estudios se encuentran fuera del alcance de la presente investigación.

Finalmente, según los resultados obtenidos en esta investigación, las expresiones cinéticas globales para las reacciones de reducción y de oxidación del NiWO₄ para la generación de gas de síntesis son respectivamente las siguientes según el sistema internacional de unidades:

$$-r_A[NiWO_4] = 8.9e^{\left(-\frac{93.8}{RT}\right)}y_{CH_4} \quad (7)$$

$$-r_A[Ni + W] = 6.51e^{\left(-\frac{53.4}{RT}\right)}y_{H_2O} \quad (8)$$

6.4. Prueba de Estabilidad en Ciclos Redox

En un trabajo de investigación realizado anteriormente por este mismo equipo de trabajo para la aplicación del NiWO_4 en un proceso de bucle químico con la finalidad del almacenamiento químico del hidrógeno, se demostró la estabilidad de este óxido metálico mixto en 17 ciclos redox con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ [80]. El caso de la prueba de estabilidad térmica realizada para 10 ciclos consecutivos en TGA para la oxidación parcial del metano y la regeneración del óxido mixto con vapor de agua se puede observar en la Figura 13. Aquí se muestra con una línea continua color verde la fracción teórica correspondiente al %w del NiWO_4 en la parte superior, en línea punteada la correspondiente al %w de la mezcla de $\text{Ni} + \text{WO}_2$ en la parte media y la fracción teórica correspondiente al %w de la fase completamente reducida de $\text{Ni} + \text{W}$ con una línea color naranja en la parte inferior.

Esta imagen mostrada en la Figura 13 confirma lo antes planteado en la sección de caracterizaciones por DRX y SEM sobre el mecanismo propuesto para la reducción del NiWO_4 con metano en dos etapas marcadas por las Reacciones 12 y 13, donde la reacción determinante de la cinética global comienza cerca del 83 %w, es decir, la Reacción 13. También se observa que no se llega a una reducción total a la teórica, sino que sobrepasa el punto donde dominarían las especies de $\text{Ni} + \text{WO}_2$ para llegar al punto mencionado donde comienza a dominar la etapa difusiva hacia la reducción del WO_2 a W , quedando en una etapa intermedia hacia la reducción total teórica.

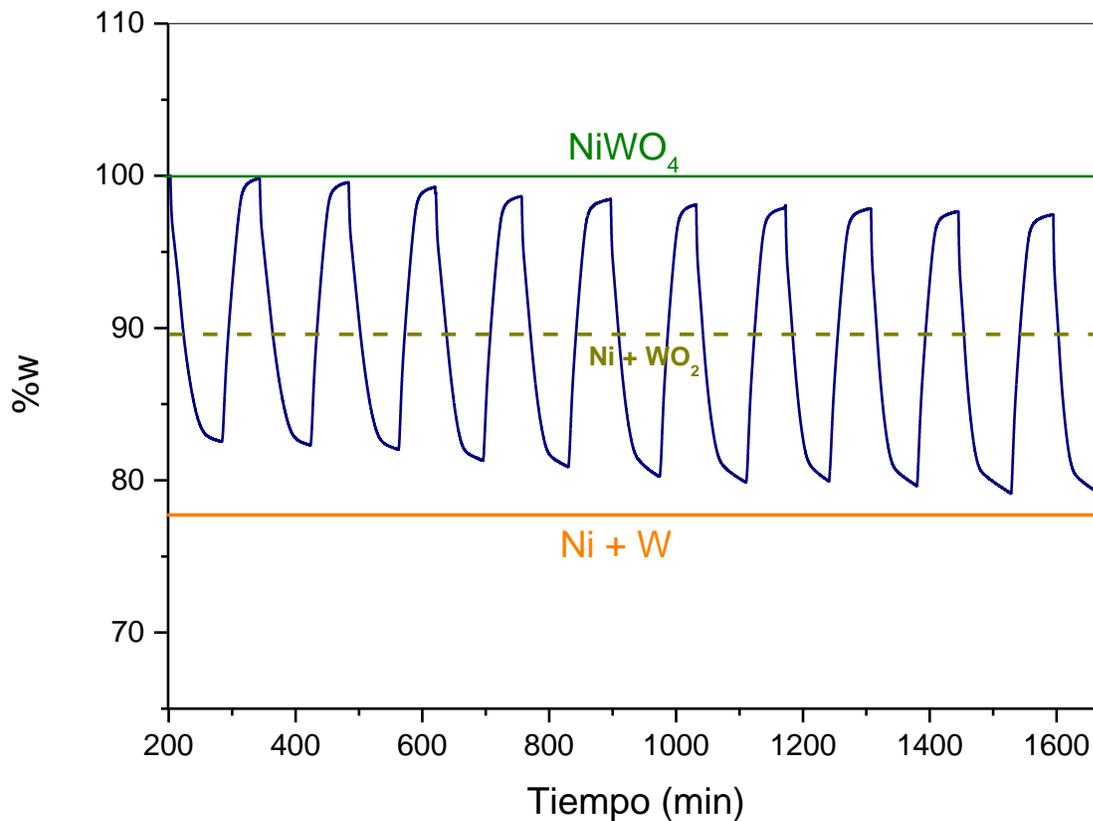


Figura 13. Prueba TGA de estabilidad térmica para 10 ciclos redox consecutivos de muestra NiWO_4 .

Los resultados de esta prueba de estabilidad térmica también indican que la cinética no cambia conforme van avanzando los ciclos redox, sin embargo, es notoria una aparente disminución en la regeneración total hacia el NiWO_4 del primer ciclo al último, donde la máxima conversión parece no variar significativamente a partir del octavo ciclo con 97.5 %w de conversión.

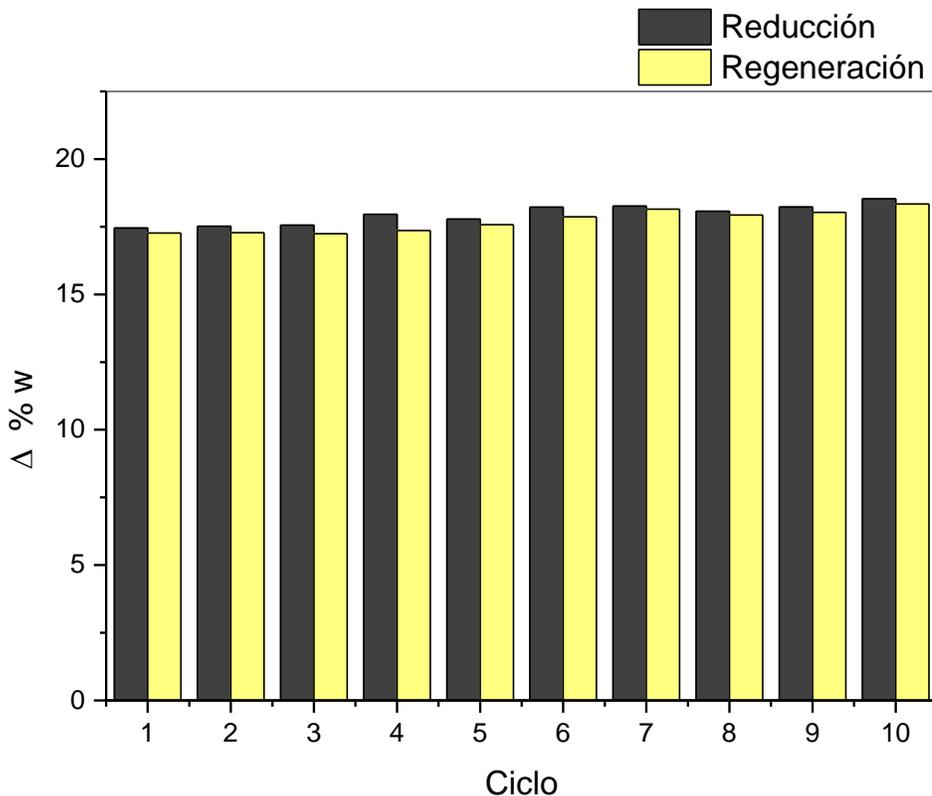


Figura 14. Capacidad de liberación y almacenamiento del oxígeno del NiWO₄ a través de los ciclos de la prueba de estabilidad térmica.

No obstante, en la Figura 14 se muestra un gráfico comparando el cambio en el %w de los ciclos redox que indican la capacidad de la liberación del oxígeno contenido en la red del óxido metálico en la etapa de reducción en color negro y la actividad del almacenamiento de oxígeno en la regeneración con vapor de agua en color amarillo, lo que demuestra que no hay una aparente disminución en la capacidad total teórica del último ciclo al primero. Esta Figura 14 muestra que, por el contrario, se presenta un aumento en esta capacidad de liberación y almacenamiento de oxígeno de hasta 6%w mayor del último ciclo reportado comparado con el primer ciclo.

Un fenómeno similar ha sido reportado por Shah et al. [93] para la ferrita de calcio dopada con níquel, donde observan un aumento en la reactividad conforme aumenta el número de

ciclos redox y concluyen que es efecto del dopaje con Ni en la oxidación parcial del metano y la conversión del CO₂ en la oxidación. Aquí, la adición del dopante de Ni disminuye la energía de formación de vacantes de oxígeno y aumenta la energía de adsorción del CO₂, lo que es favorable para la activación y la división del CO₂. Esto es comparable con lo observado en la presente investigación para el caso de la oxidación parcial del metano con NiWO₄ y la posterior oxidación con vapor de agua, donde presumiblemente el Ni también tenga este efecto sobre las vacancias de oxígeno en la red, disminuyendo su energía de formación y promoviendo la energía de adsorción del H₂O conforme avanzan los ciclos redox, lo que hace que el material “se vaya adaptando” a las condiciones de reacción.

6.5. Simulación del Proceso

La simulación y modelación del proceso se llevó a cabo en dos etapas. De la primera etapa se obtuvieron los parámetros óptimos hacia la producción máxima de gas de síntesis como función objetivo para la operación de cada equipo involucrado en la simulación mediante los análisis de sensibilidad. Estos análisis a su vez se basaron en los resultados obtenidos en los análisis termodinámicos previos y las cinéticas globales experimentales determinadas para el caso del reactor donde se lleva a cabo la oxidación parcial del metano. De la segunda etapa se obtuvo el modelo final de la simulación con los parámetros óptimos determinados en los análisis de sensibilidad más la adición de equipos de intercambio de calor entre las corrientes de salida y entrada del sistema para obtener un balance energético óptimo y con esto realizar el cálculo de la eficiencia térmica global del sistema para compararlo con procesos establecidos en la literatura.

6.5.1. Análisis de Sensibilidad

El primer análisis de sensibilidad estudia el comportamiento de las diversas especies involucradas en función a la variación de la temperatura de operación y la alimentación molar de NiWO_4 al reactor RED, tomando como base de cálculo una hora de operación del proceso y 4 kmol de alimentación de metano.

En las Figuras 15 y 16 se muestran gráficos de superficie donde es posible observar las condiciones para obtener una producción de H_2 y CO manteniendo una relación molar H_2/CO de 2:1, esto indica que se debe trabajar en un rango de temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y a flujos de NiWO_4 a partir de 1.2 kmol/h, donde además no se presenta la formación de carbón depositado en ningún momento. Simultáneamente, un análisis de sensibilidad donde se muestra la posible salida del NiWO_4 que no ha reaccionado puede observarse en la Figura 17, donde lo más conveniente resulta en mantener la menor cantidad de este reactivo en lo mínimo posible para reducir costos de operación en futuros diseños. Debido a esta información, es posible concluir que la mínima cantidad de NiWO_4 a utilizar es de 1.2 kmol/h por cada 4 kmol/h de CH_4 alimentado en el reactor RED para favorecer la producción máxima hacia syngas con relación molar 2:1 de H_2/CO . Por lo que estos límites fueron las condiciones óptimas seleccionadas para la operación del reactor de reducción a una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$.

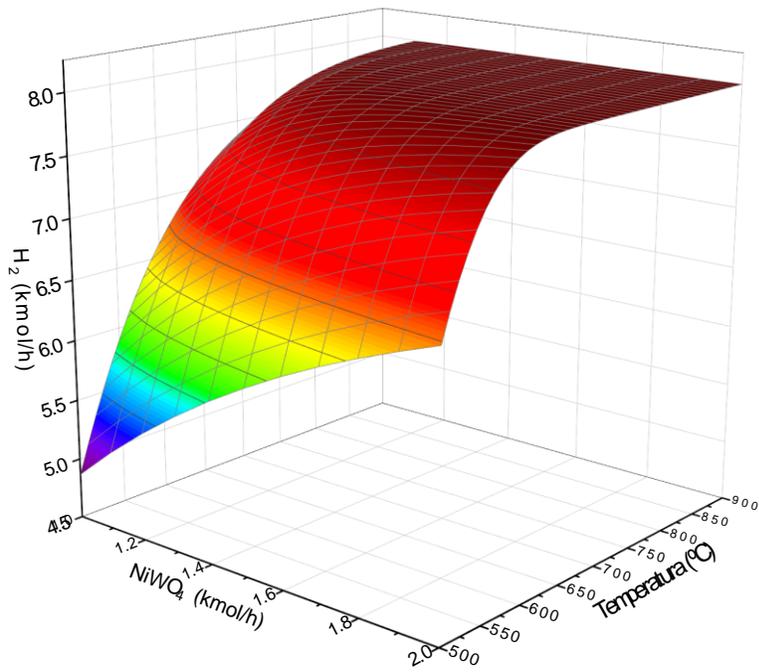


Figura 15. Superficie de respuesta de formación de hidrógeno en reactor RED.

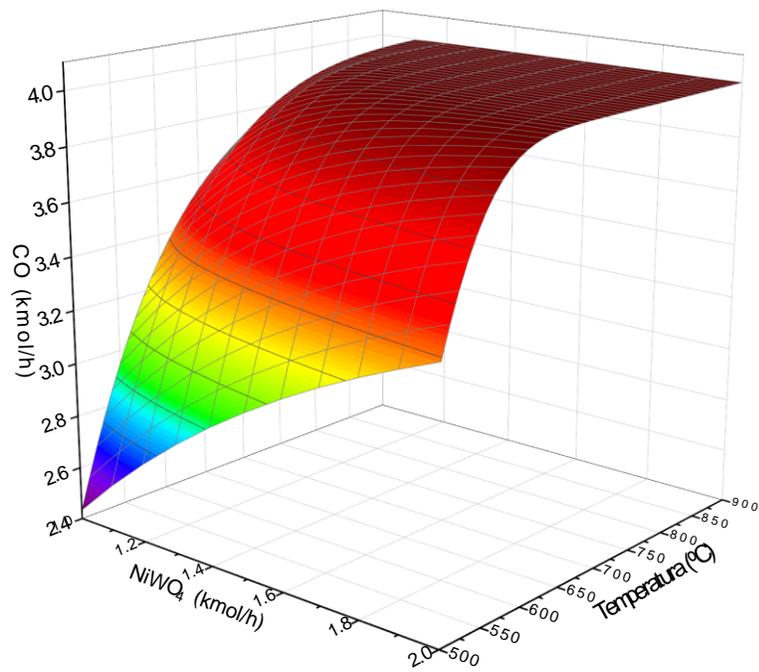


Figura 16. Superficie de respuesta de formación de CO en reactor RED.

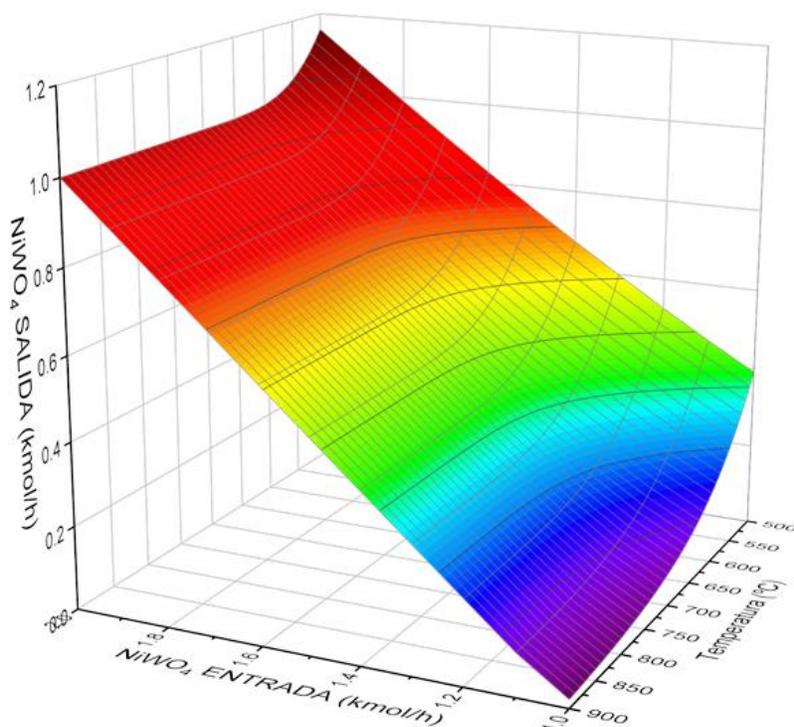


Figura 17. Superficie de respuesta de NiWO₄ de entrada y salida del reactor RED.

Estas condiciones de temperatura propuestas se encuentran dentro de los límites convencionales establecidos en procesos para la oxidación parcial catalítica de metano usando catalizadores base Ni, rango que va de 550-850 °C [94]. Además, esta temperatura es relativamente más baja que las reportadas con otros transportadores de oxígeno. Tal es el caso del uso de óxidos de metales de transición como el Ni, Cu, Fe y Mn, cuyas condiciones de temperaturas de operación pueden ser de hasta 1200 °C [95], lo que podría significar ahorros energéticos significativos.

Recientemente, Wang et al. mejoraron la resistencia a la formación de coque de un catalizador basado en Ni junto con la síntesis de pequeñas partículas de Ni mediante el dopaje de óxido de praseodimio [96] en la reacción de reformado autotérmico del CH₄. Además, la carga de Pr mejoró la actividad catalítica junto con la relación molar H₂/CO.

Otros estudios han demostrado que el níquel cargado sobre soportes duales que incluyen un óxido metálico reducible como TiO_2 o $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ actúan como almacén de oxígeno y reoxidan cualquier deposición de coque durante la reacción de reducción, lo que limpia el catalizador de formaciones de coque y mejora su estabilidad [97]–[100]. Por lo que se puede concluir que la formación que coque en la etapa de reducción del proceso propuesto utilizando el NiWO_4 como transportador de oxígeno aporta el oxígeno de red necesario para evitar de igual manera la formación de depósitos de carbón en forma de coque, que son comunes en compuestos con Ni, evitando así su desactivación y brindando la estabilidad observada en las pruebas experimentales llevadas a cabo como se observó en la sección 6.4 de la prueba de estabilidad en ciclos redox.

Por otro lado, el segundo análisis de sensibilidad, llevado a cabo en el reactor donde se regenera el NiWO_4 (reactor REGEN) se muestra en la Figura 18, donde se estudia la variación de la temperatura de operación y el flujo molar de alimentación de vapor de agua para alcanzar la completa regeneración del tungstato de níquel y la producción adicional de una corriente gaseosa rica en hidrógeno. Aquí puede observarse que es partir de una corriente de alimentación cercana a los 7 kmol/h de vapor de agua a una temperatura mínima de 500 °C donde se encuentra la regeneración completa hacia NiWO_4 . Para favorecer la velocidad de la cinética de reacción es conveniente utilizar temperaturas superiores a los 500 °C [101], por lo que estas condiciones de operación han sido las seleccionadas como óptimas para la el reactor REGEN.

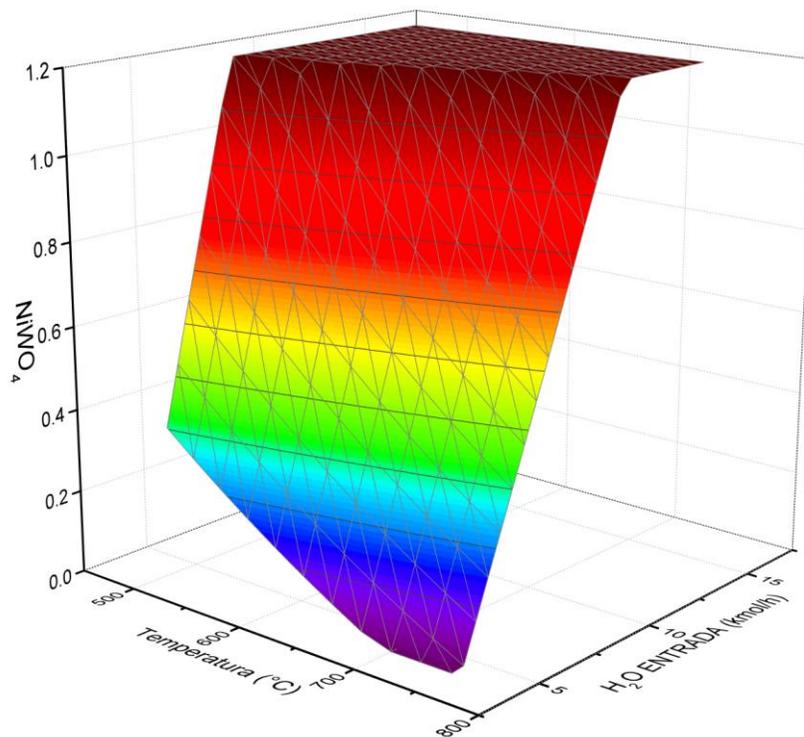


Figura 18. Superficie de respuesta del NiWO_4 regenerado en el reactor REGEN.

2.1.1. Balances de Materia y Energía

En la Figura 19 se puede observar el esquema contemplando los equipos que involucran la transferencia de calor, lo cual ayuda la optimización en cuestión del balance energético. Con el fin de tener un sistema adiabático de reactores, se adicionó al modelo un quemador de metano (BURNER1) y dos intercambiadores de calor, HEATX1 y HEATX2. Estos últimos dos se emplean, respectivamente, para el precalentamiento del metano de alimentación al sistema usando el gas de síntesis proveniente del primer reactor (corriente GAS-1) y para la generación del vapor de agua de alimentación del reactor REGEN (corriente STEAM) usando el calor del producto gaseoso (corriente GAS-2) generado en este mismo reactor. Así mismo, este intercambio y manejo de calor en cada equipo puede observarse en las temperaturas indicadas para cada corriente, tomando en cuenta la

restricción donde se especificaba que las temperaturas de las corrientes de productos de los reactores era equivalente a la temperatura de operación de éstos.

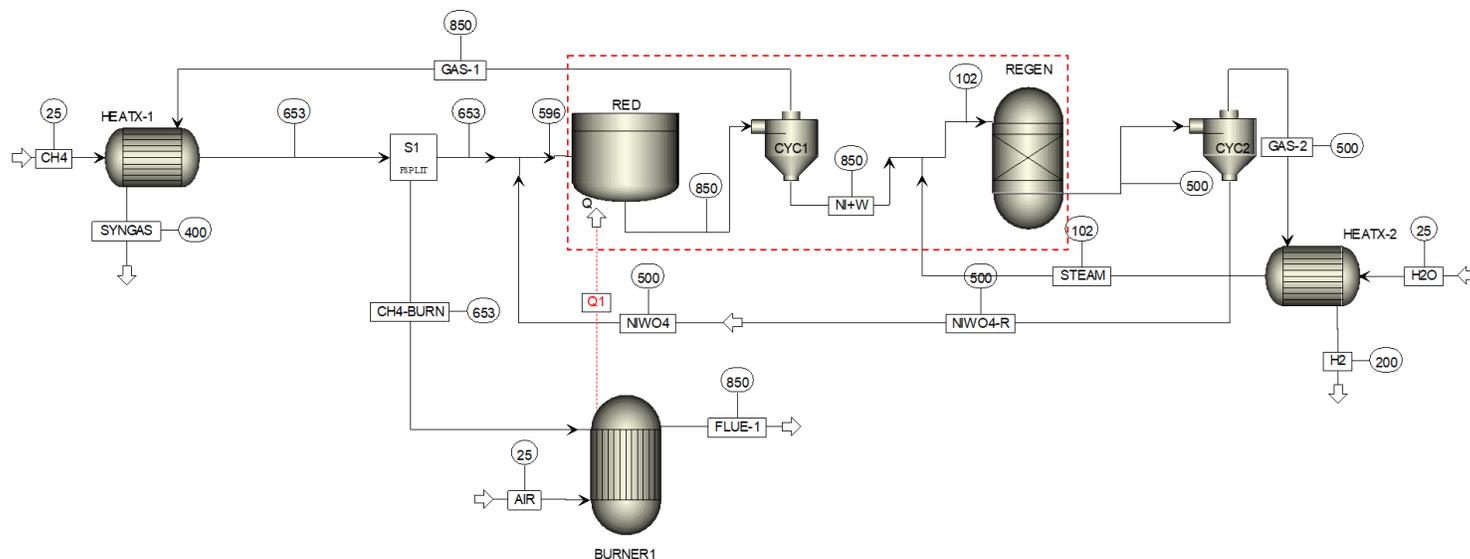


Figura 19. Modelo final de simulación propuesta para la oxidación parcial de CH_4 usando $NiWO_4$ como transportador de oxígeno en bucle químico.

El metano que se alimenta al quemador BURNER1 proviene de la misma fuente de gas natural que se usa para el proceso (corriente CH4), incluso también es precalentado antes de entrar al sistema para aumentar la eficiencia de energética [75]. El primer separador de la corriente precalentada de metano (S1) la divide en dos corrientes, una que es la alimentación hacia el reactor RED de 4 kmol en una base de cálculo de 1 hora de operación y otra corriente (CH4-BURN) que es la alimentación para el quemador requerido para la generación del calor requerido por el reactor RED. De esta manera, para alcanzar una temperatura aproximada de 850 °C en el reactor POX-MEO es necesaria una generación de calor en el quemador BURNER1 de 1,155 MJ/h, en cambio, para alcanzar la temperatura aproximada de 500 °C en el reactor REGEN es necesaria una generación de calor en el quemador BURNER1 de 228 MJ/h, dando un total de energía requerida por el sistema brindada por el BURNER1 de 1,383 MJ/h. Esta corriente de calor requerido se indica en la

Figura 9 como Q1, la cual es la responsable del calor total requerido por el sistema de reactores indicado dentro del recuadro punteado en color rojo.

Una vez establecidos los parámetros adecuados para la simulación de todo el proceso mediante los análisis de sensibilidad, se lograron obtener los resultados del balance final de masa, mostrados de manera resumida en la Tabla 9. Dichos resultados muestran la producción exitosa de syngas en el primer reactor, con una de conversión completa del metano en el primer reactor y una recuperación total del transportador de oxígeno en el segundo rector, lo que lleva a una producción directa de 4 kmol/h hidrógeno adicional.

Este mismo balance de materia global del sistema muestra que el gas de síntesis potencialmente generado se puede considerar como un syngas rico en hidrógeno, al cumplir con una relación molar H₂/CO de 3:1.

Tabla 9. Balance de materia de la simulación

Corriente	CH4	CH4-PREH	CH4-RXN	NIWO4	GAS-1	SYN-GAS	NI-W	STEAM	NIWO4-R	GAS-2	H2O	H2
Temperatura (°C)	25.0	653.0	653.0	500.0	850.0	400.0	850.0	102.0	500.0	500.0	25.0	200.0
Presión (atm)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Flujo molar (kmol/h)	5.11	5.51	4.00	1.40	11.75	11.75	2.80	6.60	1.40	6.60	6.60	4.51
H ₂	-	-	-	-	8.00	8.00	-	-	-	4.00	-	4.00
CO	-	-	-	-	4.00	4.00	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	7.00	-	3.00	7.00	3.00
CH ₄	5.11	5.11	4.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiWO ₄	-	-	-	1.20	-	-	0.20	-	1.20	-	-	-
Níquel	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-
Tungsteno	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Los productos sólidos obtenidos en el reactor RED (corriente Ni-W), constan de una relación 1:1 de níquel y tungsteno debido a la reducción del óxido metálico, además de 0.20 kmol/h de NiWO_4 que queda como reactivo en exceso, y son estos productos los que ingresan como reactivos hacia el reactor REGEN junto con una corriente de vapor de agua de 7.0 kmol (corriente STEAM) para la posterior regeneración del óxido metálico.

En los resultados obtenidos del reactor REGEN, el producto sólido (corriente NIWO4-R) solamente consta de tungstato de níquel, que señala la recuperación completa del transportador de oxígeno original de 1.20 kmol/h para una posterior recirculación al reactor RED y así cerrar el bucle. Y en el caso de los productos gaseosos (corriente GAS-2) se observa que se produce un gas con un flujo de 4.0 kmol/h de hidrógeno y 3.0 kmol/h de vapor de agua, lo que confirma una gran pureza de hidrógeno en el producto gaseoso de esta operación, uno de los principales compuestos de interés y que contribuye a la generación global del syngas rico.

2.2. Eficiencia térmica

Una vez finalizada la simulación del proceso global, además de los productos que se generan se obtienen los requerimientos energéticos del sistema, los cuales son usados para el cálculo de la eficiencia térmica.

La eficiencia térmica teórica del proceso varía entre un 85 y 89%, usando los valores de LHV y HHV respectivamente. Esto representa una eficiencia significativa con respecto a otros procesos en bucles químicos similares ya establecidos y reportados en diferentes ocasiones en la literatura, como se puede observar en la comparación de la Tabla 10.

Tabla 10. Comparación de eficiencia térmica con la literatura reportada en procesos similares.

Proceso de Producción	η_{th}
SMR [62]	70-85 %
ATR [62]	60-75 %
CL-SMR y ATR [32]	59-74 %
Gasificación de Biomasa [26], [62]	35-65 %
POX [62]	60-75 %
POX-MeO (CoWO ₄) [75]	87-92 %
POX-MeO (NiWO ₄)	85-89 %

De los procesos de bucles químicos que se compararon, el que cuenta con una mayor eficiencia térmica es el SMR mencionado por Holladay [62], que alcanza hasta un 85 % considerando el valor calorífico superior. Esto es claramente una de las razones por la cual es el proceso más utilizado para la producción de gas de síntesis actualmente [62], [102]. En comparación directa del proceso SMR con la propuesta del proceso planteado en esta investigación, POX-MeO (NiWO₄), la eficiencia del proceso POX-MeO se encuentra comparativamente similar a este, pero superior a otros reportados, lo que se puede atribuir principalmente a que es un proceso que genera una corriente adicional de hidrógeno en el proceso de regeneración, lo que hace que la relación de hidrógeno producido con respecto al combustible requerido sea mayor.

Los procesos de bucles químicos de ATR y POX establecidos y reportados por Holladay et al. [62] tienen una eficiencia térmica significativamente menor, lo que se puede deber a que en estos procesos requieren de una fuente energética adicional en la planta de oxígeno para llevar a cabo la oxidación parcial.

Por otro lado, con una muy baja eficiencia en comparación al proceso POX-MeO, se encuentra la gasificación de Biomasa. Este proceso, a pesar de tener una baja eficiencia, es utilizado principalmente debido a que emplea materias primas renovables para la producción de gas de síntesis [20], [26], [103].

De esta comparación, se puede observar que el proceso planteado en esta investigación tiene una de las mayores eficiencias térmica. Sin embargo, esta eficiencia aún no considera las posibles pérdidas energéticas por trabajos mecánicos ni de difusión de calor al entorno al no ser aún un proceso establecido que podría variar entre un 10-15 % menos, con lo cual se obtendría una eficiencia térmica que aún puede ser considerada para estudios y aplicaciones en el futuro de entre 70-79 %, ya que se encuentra dentro del rango de eficiencias térmicas reportadas para procesos ya establecidos como el SMR, que es el más utilizado para la generación de gas de síntesis actualmente.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

Los parámetros cinéticos determinados de manera experimental y los resultados de la simulación de procesos aplicando estos parámetros han exhibido que el NiWO₄ sintetizado puede ser una fuente de oxígeno factible en un bucle químico para la oxidación parcial de metano para producir syngas con una eficiencia térmica comparativamente igual o superior a procesos convencionales.

La energía de activación aparente de la reducción (22.4 kcal/mol) denota que el proceso es dominado por la reacción química superficial.

El mecanismo de reacción del NiWO₄ con metano es de acuerdo al siguiente orden: primeramente se reduce el níquel seguido del óxido de tungsteno, dando lugar a la formación de Ni + WO₂ + W.

La energía de activación aparente de la regeneración del NiWO₄ es de 12.8 kcal/mol. Esto representa que la cinética es dominada por fenómenos de transporte, principalmente la difusión del vapor en la matriz reducida hasta lograr la regeneración completa, presumiblemente por la difusión sólida del oxígeno desde el WO₂ al Ni para formar el NiWO₄.

Por lo tanto, el mecanismo de reacción de la regeneración del NiWO₄ con vapor de agua sigue los siguientes pasos: $W \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_2 + Ni \rightarrow NiO + WO_2 \rightarrow NiWO_4$

El NiWO₄ presenta una excelente estabilidad térmica y capacidad de almacenamiento-liberación de oxígeno a lo largo 10 ciclos redox.

No se observó formación de carbón ni compuestos carbonosos (carburos) durante la reducción del NiWO_4 con metano, debido a que no se alcanza una reducción total del tungsteno.

Los análisis de sensibilidad realizados en los diferentes reactores ayudaron a encontrar los parámetros de operación óptimos para la formación de syngas y la regeneración del NiWO_4 dentro del modelo de proceso propuesto.

Con las condiciones encontradas bajo este esquema óptimo, se encontró un rango en la eficiencia térmica del proceso entre 85-89%. La cuál es competitiva respecto a otros procesos establecidos en la literatura para la obtención de syngas.

7.2 Recomendaciones a Futuro

Evaluar el sistema de reacción en un reactor de lecho fijo monitoreando los gases de salida por cromatografía de gases, a fin de cuantificar de forma experimental la producción de gas de síntesis y de hidrógeno en cada paso del proceso.

Evaluación experimental del NiWO_4 en las condiciones propuestas en el diseño resultante para calcular la eficiencia térmica y el rendimiento reales.

Determinación experimental de distribución de partícula para fines de diseño de una potencial planta piloto.

Cálculos de ingeniería de detalle de cada operación unitaria involucrada en el proceso.

Se realizó un dopaje con 1% Ce mediante impregnación húmeda y se realizó un experimento redox bajo las mismas condiciones que la prueba de estabilidad, esto bajo el supuesto del aumento en las vacancias de oxígeno que el Ce puede ser capaz de proveer [104]–[107], además de ser conocido como la tierra rara más abundante sobre la corteza

terrestre. Esta prueba bajo las mismas condiciones redox de la prueba de estabilidad descrita en la sección 5.5 resultó en la aceleración aparente de la segunda fase de reducción. El resultado de este análisis por TGA realizado puede observarse en el Apéndice III. Se recomienda estudiar el material y sus cinéticas con este dopaje a futuro.

REFERENCIAS

- [1] A. Sunny, P. A. Solomon, and K. Aparna, “Syngas production from regasified liquefied natural gas and its simulation using Aspen HYSYS,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 30, pp. 176–181, 2016, doi: 10.1016/j.jngse.2016.02.013.
- [2] K. Mohn, “The gravity of status quo: A review of IEA’s World Energy Outlook,” *Econ. Energy Environ. Policy*, vol. 9, no. 1, 2020.
- [3] Y. Wang, Y. Li, Z. Wang, and X. He, “Hydrogen formation from methane rich combustion under high pressure and high temperature conditions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 20, pp. 14301–14311, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.022.
- [4] F. Bilgili, E. Koçak, Ü. Bulut, and M. N. Sualp, “How did the US economy react to shale gas production revolution? An advanced time series approach,” *Energy*, vol. 116, pp. 963–977, 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.10.056.
- [5] J. Wang, D. Ryan, and E. J. Anthony, “Reducing the greenhouse gas footprint of shale gas,” *Energy Policy*, vol. 39, no. 12, pp. 8196–8199, 2011, doi: 10.1016/j.enpol.2011.10.013.
- [6] F. Asdrubali, G. Baldinelli, F. D’Alessandro, and F. Scrucca, “Life cycle assessment of electricity production from renewable energies: Review and results harmonization,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1113–1122, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.082.
- [7] E. A. Pelegry, “Transición energética y transporte. El papel de las energías alternativas y las convencionales,” *Econ. Ind.*, no. 411, pp. 21–34, 2019.
- [8] M. J. Palys and P. Daoutidis, “Using hydrogen and ammonia for renewable energy storage: A geographically comprehensive techno-economic study,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 136, p. 106785, 2020.
- [9] K. R. Khalilpour and A. Vassallo, *Community energy networks with storage:*

modeling frameworks for distributed generation. Springer, 2016.

- [10] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, and K. R. Khalilpour, “Hydrogen as an energy vector,” *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 120, p. 109620, 2020.
- [11] T. De Los Ríos-Castillo *et al.*, “Study of CoWO₄ as an oxygen carrier for the production of hydrogen from methane,” *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 12, no. 1, pp. 55–61, 2009.
- [12] T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, and A. da Silva César, “Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 4, pp. 2018–2033, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.219>.
- [13] P. E. González-Vargas, “Análisis Termodinámico y Simulación del Proceso de Producción de Gas de Síntesis a partir del Metano usando CoWO₄ como Transportador de Oxígeno,” no. July, 2017.
- [14] L. Xiang, H. Jiang, F. Ren, H. Chu, and P. Wang, “Numerical study of the physical and chemical effects of hydrogen addition on laminar premixed combustion characteristics of methane and ethane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 39, pp. 20501–20514, 2020.
- [15] M. Li *et al.*, “Chemical looping hydrogen storage and production: use of binary ferrite-spinel as oxygen carrier materials,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 4, pp. 1665–1673, 2020, doi: 10.1039/C9SE01104H.
- [16] M. S. El-Eskandarany, “Recent developments in the fabrication, characterization and implementation of MgH₂-based solid-hydrogen materials in the Kuwait Institute for Scientific Research,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 18, pp. 9907–9930, 2019.
- [17] R. Bader and W. Lipiński, “18 - Solar thermal processing,” in *Woodhead Publishing Series in Energy*, M. J. Blanco and L. R. B. T.-A. in C. S. T. R. and T. Santigosa, Eds. Woodhead Publishing, 2017, pp. 403–459.

- [18] J. Martinez-Gomez, F. Nápoles-Rivera, J. M. Ponce-Ortega, and M. M. El-Halwagi, “Optimization of the production of syngas from shale gas with economic and safety considerations,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 110, pp. 678–685, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.201.
- [19] Y. Yan *et al.*, “Process simulations of blue hydrogen production by upgraded sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) processes,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 222, p. 113144, 2020.
- [20] D. Çelik and M. Yıldız, “Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 36, pp. 23395–23401, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.104.
- [21] M. Fiore, V. Magi, and A. Viggiano, “Internal combustion engines powered by syngas: A review,” *Appl. Energy*, vol. 276, p. 115415, 2020.
- [22] E. Rytter *et al.*, “Process concepts to produce syngas for Fischer-Tropsch fuels by solar thermochemical splitting of water and/or CO₂,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 145, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.01.015.
- [23] N. Gao, A. Li, C. Quan, and F. Gao, “Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 20, pp. 5430–5438, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.033>.
- [24] G. Haarlemmer and T. Bensabath, “Comprehensive Fischer–Tropsch reactor model with non-ideal plug flow and detailed reaction kinetics,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 84, pp. 281–289, 2016.
- [25] A. Schreiber, A. Peschel, B. Hentschel, and P. Zapp, “Life cycle assessment of power-to-syngas: comparing high temperature Co-electrolysis and steam methane reforming,” *Front. Energy Res.*, vol. 8, p. 287, 2020.
- [26] I. Dincer and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111,

2015.

- [27] M. Voldsund, K. Jordal, and R. Anantharaman, “Hydrogen production with CO₂ capture,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 9, pp. 4969–4992, 2016.
- [28] M. S. Yancheshmeh, H. R. Radfarnia, and M. C. Iliuta, “High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 420–444, 2016.
- [29] T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, and A. da Silva César, “Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 4, pp. 2018–2033, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
- [30] H. J. Jeong, I. S. Hwang, S. S. Park, and J. Hwang, “Investigation on co-gasification of coal and biomass in Shell gasifier by using a validated gasification model,” *Fuel*, vol. 196, pp. 371–377, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.01.103.
- [31] Z. Khila, I. Baccar, I. Jemel, and N. Hajjaji, “Thermo-environmental life cycle assessment of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 37, pp. 66–78, 2017, doi: 10.1016/j.esd.2016.12.003.
- [32] M. Minutillo, A. Perna, and A. Sorce, “Green hydrogen production plants via biogas steam and autothermal reforming processes: energy and exergy analyses,” *Appl. Energy*, vol. 277, no. July, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115452.
- [33] T. De Los Ríos Castillo, J. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, and V. Collins-Martínez, “Global kinetic evaluation during the reduction of CoWO₄ with methane for the production of hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 28, pp. 12519–12526, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.109.
- [34] T. De Los Ríos-Castillo, *Óxidos Metálicos Mixtos Como Portadores De Oxígeno Para Procesos Redox a Partir De Metano*. 2010.
- [35] K. Li, H. Wang, and Y. Wei, “Syngas Generation from Methane Using a Chemical-

- Looping Concept: A Review of Oxygen Carriers,” *J. Chem.*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1155/2013/294817.
- [36] T. Mattisson, A. Lyngfelt, and H. Leion, “Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 3, no. 1, pp. 11–19, 2009, doi: 10.1016/j.ijggc.2008.06.002.
- [37] J. Chiu and H. Andrus, “Alstom’s chemical looping technology program update,” in *Proceedings of the 2014 National Energy Technology CO2 Capture Technology Meeting, Pittsburg, PA, USA*, 2013, vol. 29.
- [38] J. Ströhle, A. Lasheras, A. Galloy, and B. Epple, “Simulation of the carbonate looping process for post-combustion CO2 capture from a coal-fired power plant,” *Chem. Eng. Technol. Ind. Chem. Equipment-Process Eng.*, vol. 32, no. 3, pp. 435–442, 2009.
- [39] D. Kunii and O. Levenspiel, “The K-L reactor model for circulating fluidized beds,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 20, pp. 4563–4570, 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00073-7.
- [40] K. Wang, Q. Yu, L. Hou, Z. Zuo, Q. Qin, and H. Ren, “Simulation and energy consumption analysis of chemical looping air separation system on Aspen Plus,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, no. 3, pp. 1555–1560, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5237-9.
- [41] K. Svoboda, A. Siewiorek, D. Baxter, J. Rogut, and M. Pohořelý, “Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by a nickel and cobalt-based chemical looping process at lower temperatures,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 2, pp. 221–231, 2008.
- [42] M. I. S. Vázquez, M. D. D. Vigil, J. S. Gutiérrez, V. Collins-Martínez, and A. L. Ortiz, “Synthesis gas production through redox cycles of bimetallic oxides and methane,” *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 12, no. 1, pp. 29–34, 2009.
- [43] E. S. Corner, R. V. J. Mcgee, and C. S. Lynch, “Oxygen carrier for the oxidation of

gaseous hydrocarbons.” Google Patents, May 16, 1950.

- [44] M. Rydén, H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “Combined oxides as oxygen-carrier material for chemical-looping with oxygen uncoupling,” *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 1924–1932, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.016>.
- [45] A. Lyngfelt and T. Mattisson, “Trestegsförbränning för avskiljning av koldioxid,” *Patent-och Regist. Sweden*, 2005.
- [46] L. Protasova and F. Snijkers, “Recent developments in oxygen carrier materials for hydrogen production via chemical looping processes,” *Fuel*, vol. 181, pp. 75–93, 2016.
- [47] G. L. Schwebel, S. Sundqvist, W. Krumm, and H. Leion, “Journal of Environmental Chemical Engineering Apparent kinetics derived from fluidized bed experiments for Norwegian ilmenite as oxygen carrier,” *Elsevier*, vol. 2, no. 2, pp. 1131–1141, 2014, doi: [10.1016/j.jece.2014.04.013](https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.04.013).
- [48] L.-S. Fan, “Chemical Looping Systems for Fossil Energy,” *Am. Inst. Chem. Eng.*, p. 440, 2011.
- [49] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and L. F. De Diego, “Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 215–282, 2012, doi: [10.1016/j.pecs.2011.09.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001).
- [50] O. Mihai, D. Chen, and A. Holmen, “Catalytic Consequence of Oxygen of Lanthanum Ferrite Perovskite in Chemical Looping Reforming of Methane,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 5, pp. 2613–2621, Mar. 2011, doi: [10.1021/ie100651d](https://doi.org/10.1021/ie100651d).
- [51] A. López-Ortiz, P. E. González-Vargas, M. J. Meléndez-Zaragoza, and V. Collins-Martínez, “Thermodynamic analysis and process simulation of syngas production from methane using CoWO₄ as oxygen carrier,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30223–30236, 2017, doi: [10.1016/j.ijhydene.2017.07.119](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.119).
- [52] S. I. Sandler, *Using Aspen Plus in thermodynamics instruction: a step-by-step guide*.

John Wiley & Sons, 2015.

- [53] E. Zondervan, A. D. Bojarski, A. España, and L. Puigjaner, “Chapter 4 - Sustainable Design and Operation of a Reactive Distillation System Used for the Production of Cosmetic Ingredients,” in *Sustainability of Products, Processes and Supply Chains*, vol. 36, F. B. T.-C. A. C. E. You, Ed. Elsevier, 2015, pp. 85–107.
- [54] S. Simske, “Chapter 5 - Sensitivity analysis and big system engineering,” S. B. T.-M.-A. Simske, Ed. Morgan Kaufmann, 2019, pp. 187–201.
- [55] F. Campolongo, J. P. C. Kleijnen, and T. Andres, “Screening methods,” in *Sensitivity Analysis*, A. Saltelli, K. Chan, and E. M. Scott, Eds. Chichester: John Wiley & Sons, 2000, pp. 65–80.
- [56] T. Turanyi and H. Rabitz, “Local methods,” *Sensit. Anal.*, pp. 81–99, 2000.
- [57] A. Saltelli *et al.*, *Global sensitivity analysis: the primer*. John Wiley & Sons, 2008.
- [58] R. Fletcher, *Practical methods of optimization*. John Wiley & Sons, 2013.
- [59] R. Fletcher, “Introduction,” *Practical Methods of Optimization*. pp. 1–11, May 23, 2000, doi: <https://doi.org/10.1002/9781118723203.ch1>.
- [60] Z. Khila, I. Baccar, I. Jemel, and N. Hajjaji, “Thermo-environmental life cycle assessment of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 37, pp. 66–78, 2017.
- [61] G. J. Silvestri, R. L. Bannister, T. Fujikawa, and A. Hizume, “Optimization of advanced steam condition power plants,” 1992.
- [62] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” *Catal. today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, 2009.
- [63] Y. De Vos, M. Jacobs, P. Van Der Voort, I. Van Driessche, F. Snijckers, and A. Verberckmoes, “Development of stable oxygen carrier materials for chemical looping processes—A review,” *Catalysts*, vol. 10, no. 8, p. 926, 2020.

- [64] H. M. Ahmed, A.-H. A. El-Geassy, N. N. Viswanathan, and S. Seetharaman, "Kinetics and Mathematical Modeling of Hydrogen Reduction of NiO–WO₃ Precursors in Fluidized Bed Reactor," *ISIJ Int.*, vol. 51, no. 9, pp. 1383–1391, 2011, doi: 10.2355/isijinternational.51.1383.
- [65] D. Zeng *et al.*, "Enhanced hydrogen production performance through controllable redox exsolution within CoFeAlO_x spinel oxygen carrier materials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 24, pp. 11306–11316, 2018.
- [66] Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba, and I. Valsamakis, "Part I: a comparative thermal aging study on the regenerability of Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce_xO_y-ZrO₂ as model catalysts for automotive three way catalysts," *Catalysts*, vol. 5, no. 4, pp. 1770–1796, 2015.
- [67] V. H. Collins-Martinez, J. F. Cazares-Marroquin, J. M. Salinas-Gutierrez, J. C. Pantoja-Espinoza, A. Lopez-Ortiz, and M. J. Melendez-Zaragoza, "The thermodynamic evaluation and process simulation of the chemical looping steam methane reforming of mixed iron oxides," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 2, pp. 684–699, 2021.
- [68] Z. Song *et al.*, "Synthesis of NiWO₄ nano-particles in low-temperature molten salt medium," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 7, pp. 2675–2678, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.03.010.
- [69] O. Levenspiel, "Chemical reaction engineering," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 11, pp. 4140–4143, 1999.
- [70] A. López-Ortiz, M. J. Meléndez-Zaragoza, J. M. Salinas Gutiérrez, P. E. González-Vargas, and V. Collins-Martínez, "Thermodynamic evaluation during the reduction of MWO₄ (M = Fe, Mn, Ni) with methane for the production of hydrogen-syngas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 24, pp. 12315–12323, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.014.
- [71] M. Tijani, E. Mostafavi, and N. Mahinpey, "Process simulation and thermodynamic

- analysis of a chemical looping combustion system using methane as fuel and NiO as the oxygen carrier in a moving-bed reactor,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 144, 2019, doi: 10.1016/j.cep.2019.107636.
- [72] E. T. C. Vogt and B. M. Weckhuysen, “Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7342–7370, 2015.
- [73] P. M. Mathias, “A versatile phase equilibrium equation of state,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 22, no. 3, pp. 385–391, Jul. 1983, doi: 10.1021/i200022a008.
- [74] A. Perna, M. Minutillo, E. Jannelli, V. Cigolotti, S. W. Nam, and K. J. Yoon, “Performance assessment of a hybrid SOFC/MGT cogeneration power plant fed by syngas from a biomass down-draft gasifier,” *Appl. Energy*, vol. 227, no. May 2017, pp. 80–91, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.077.
- [75] A. López-Ortiz, P. E. González-Vargas, M. J. Meléndez-Zaragoza, and V. Collins-Martínez, “Thermodynamic analysis and process simulation of syngas production from methane using CoWO₄ as oxygen carrier,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30223–30236, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.119.
- [76] D. Y. Goswami and F. Kreith, *Energy efficiency and renewable energy handbook*. CRC Press, 2015.
- [77] H. M. Ahmed and S. Seetharaman, “Reduction-Carburization of NiO-WO₃ Under Isothermal Conditions Using H₂-CH₄ Gas Mixture,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 41, no. 1, pp. 173–181, 2010, doi: 10.1007/s11663-009-9307-2.
- [78] H. Putz and K. Brandenburg, “Match!-phase identification from powder diffraction,” *Cryst. Impact Softw.*, 2015.
- [79] A. López-Ortiz, M. J. Meléndez-Zaragoza, J. M. S. Gutiérrez, P. E. González-Vargas, and V. Collins-Martínez, “Thermodynamic evaluation during the reduction of MWO₄ (M = Fe, Mn, Ni) with methane for the production of hydrogen-syngas,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.014.

- [80] P. E. González-Vargas, J. M. Salinas-Gutiérrez, M. J. Meléndez-Zaragoza, J. C. Pantoja-Espinoza, A. López-Ortiz, and V. Collins-Martínez, “Reduction and oxidation kinetics of NiWO₄ as an oxygen carrier for hydrogen storage by a chemical looping process,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 47, pp. 29453–29465, 2021, doi: 10.1039/D1RA05077J.
- [81] J. M. Quintana-Melgoza, J. Cruz-Reyes, and M. Avalos-Borja, “Synthesis and characterization of NiWO₄ crystals,” *Mater. Lett.*, vol. 47, no. 4, pp. 314–318, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00272-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00272-X).
- [82] T. Ishihara, H. Kusaba, H. H. Kim, and B. S. Kang, “Preparation of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ film by pulse laser deposition (PLD) method on porous Ni–Fe metal substrate for CO₂ electrolysis,” *isij Int.*, vol. 59, no. 4, pp. 613–618, 2019.
- [83] H. M. Ahmed, A.-H. A. El-Geassy, and S. Seetharaman, “Kinetics of Reduction of NiO–WO₃ Mixtures by Hydrogen,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 41, no. 1, pp. 161–172, 2010.
- [84] H. Kang, Y.-K. Jeong, and S.-T. Oh, “Hydrogen reduction behavior and microstructural characteristics of WO₃ and WO₃-NiO powders,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 80, pp. 69–72, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.IJRMHM.2018.12.013.
- [85] S. Inomata and M. Kajihara, “Solid-state reactive diffusion between Ni and W,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 15, pp. 4958–4966, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.139>.
- [86] S. Sridhar, D. Sichen, and S. Seetharaman, “Investigation of the kinetics of reduction of nickel tungstate by hydrogen,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 25, no. 3, pp. 391–396, 1994.
- [87] H. M. Ahmed and S. Seetharaman, “Isothermal dynamic thermal diffusivity studies of the reduction of NiO and NiWO₄ precursors by hydrogen,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 102, no. 11, pp. 1336–1344, Nov. 2011, doi: 10.3139/146.110591.
- [88] G. F. Froment, K. B. Bischoff, and J. De Wilde, *Chemical reactor analysis and*

design, vol. 2. Wiley New York, 1990.

- [89] J. Wendel, “Thermodynamics and kinetics of tungsten oxidation and tungsten oxide sublimation in the temperature interval 200–1100 C,” *Diploma Work*, 2014.
- [90] G. R. Smolik, “Tungsten alloy oxidation behavior in air and steam: Fusion Safety Program/activation products task,” EG and G Idaho, Inc., Idaho Falls, ID (United States), 1992.
- [91] G. R. Smolik, K. A. McCarthy, D. A. Petti, and K. Coates, “Hydrogen generation from steam reaction with tungsten,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 258–263, no. PART 2 B, pp. 1979–1984, 1998, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00169-X.
- [92] J. L. Sabourin and R. A. Yetter, “High-Temperature Oxidation Kinetics of Tungsten-Water Reaction with Hydrogen Inhibition,” *J. Propuls. Power*, vol. 27, no. 5, pp. 1088–1096, Sep. 2011, doi: 10.2514/1.B34093.
- [93] V. Shah, Z. Cheng, P. Mohapatra, and L.-S. Fan, “Enhanced methane conversion using Ni-doped calcium ferrite oxygen carriers in chemical looping partial oxidation systems with CO₂ utilization,” *React. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 10, pp. 1928–1939, 2021.
- [94] A. I. Osman, “Catalytic hydrogen production from methane partial oxidation: Mechanism and kinetic study,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 43, no. 4, pp. 641–648, 2020.
- [95] M. Tang, L. Xu, and M. Fan, “Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review,” *Appl. Energy*, vol. 151, pp. 143–156, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.04.017.
- [96] Y. Wang *et al.*, “Effect of Pr addition on the properties of Ni/Al₂O₃ catalysts with an application in the autothermal reforming of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 778–787, 2014.
- [97] E. C. Faria, R. C. R. Neto, R. C. Colman, and F. B. Noronha, “Hydrogen production

through CO₂ reforming of methane over Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts,” *Catal. Today*, vol. 228, pp. 138–144, 2014.

- [98] A. Scarabello, D. Dalle Nogare, P. Canu, and R. Lanza, “Partial oxidation of methane on Rh/ZrO₂ and Rh/Ce–ZrO₂ on monoliths: Catalyst restructuring at reaction conditions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174, pp. 308–322, 2015.
- [99] T. Mondal, K. K. Pant, and A. K. Dalai, “Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂–ZrO₂ catalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 6, pp. 2529–2544, 2015.
- [100] M. Dajiang, C. Yaoqiang, Z. Junbo, W. Zhenling, M. Di, and G. Maochu, “Catalytic partial oxidation of methane over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃,” *J. Rare Earths*, vol. 25, no. 3, pp. 311–315, 2007.
- [101] T. De Los Ríos, V. Collins Martinez, M. D. Delgado Vigil, and A. López Ortiz, “Synthesis, Characterization and Stability Performance of CoWO₄ as an Oxygen Carrier under Redox Cycles towards Syngas Production,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 5, no. 1, 2007, doi: 10.2202/1542-6580.1490.
- [102] T. L. LeValley, A. R. Richard, and M. Fan, “Development of catalysts for hydrogen production through the integration of steam reforming of methane and high temperature water gas shift,” *Energy*, vol. 90, pp. 748–758, 2015.
- [103] S. G. Gopaul, A. Dutta, and R. Clemmer, “Chemical looping gasification for hydrogen production: A comparison of two unique processes simulated using ASPEN Plus,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5804–5817, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.178.
- [104] H. S. Kim *et al.*, “Chemical hydrogen storage and release properties using redox reaction over the Cu-added Fe/Ce/Zr mixed oxide medium,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 81–86, 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.01.017.
- [105] X. Zhu, Y. Wei, H. Wang, and K. Li, “Ce–Fe oxygen carriers for chemical-looping steam methane reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 11, pp. 4492–4501,

Apr. 2013, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2013.01.115.

- [106] J. Guerrero-Caballero, T. Kane, N. Haidar, L. Jalowiecki-Duhamel, and A. Löfberg, “Ni, Co, Fe supported on Ceria and Zr doped Ceria as oxygen carriers for chemical looping dry reforming of methane,” *Catal. Today*, vol. 333, pp. 251–258, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.11.064.
- [107] S. Ma *et al.*, “Enhanced Hydrogen Generation for Fe₂O₃/CeO₂ Oxygen Carrier via Rare-Earth (Y, Sm, and La) Doping in Chemical Looping Process,” *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 11, pp. 11362–11374, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b02758.



Cite this: RSC Adv., 2021, 11, 29453

Reduction and oxidation kinetics of NiWO₄ as an oxygen carrier for hydrogen storage by a chemical looping process†

P. E. González-Vargas,¹ J. M. Salinas-Gutiérrez, M. J. Meléndez-Zaragoza, J. C. Pantoja-Espinoza, A. López-Ortiz^{1*} and V. Collins-Martínez¹

NiWO₄ with a volumetric storage density (VSD) of 496 g L⁻¹ was studied to evaluate its H₂ storage potential as an oxygen carrier under a chemical looping (CL) process scheme. The material was synthesized by precipitation and calcined at 950 °C for 5 hours in air. Characterization consisted in XRD, BET surface area, SEM and EDS analysis. NiWO₄ hydrogen storage reduction-oxidation evaluation was performed by TGA using 5% v H₂/Ar and 2.2% v H₂O/Ar at 800 °C. Global kinetics for the reduction step was studied from 730 to 870 °C using 2 to 5% v of H₂/Ar. While oxidation kinetics was examined from 730 to 870 °C using 0.8 to 2.2% v H₂O/Ar. A hydrogen storage multicycle stability test was performed by exposing NiWO₄ to 17 consecutive redox cycles. XRD results of the synthesized material indicate NiWO₄ as the only crystalline phase. Fully reduced material found only W and Ni species, while reoxidation led back to NiWO₄. BET surface area of synthesized material was 4.25 m² g⁻¹. SEM results showed fresh NiWO₄ composed of non-porous large particles (1–5 μm). After reduction, the material shown a porous coral-like morphology with particles between 50 to 100 nm. EDS analysis results confirmed the compositions of the reduced (Ni + W) and fully oxidized NiWO₄ species, respectively. Oxygen carrier reaction conversions for both reduction and regeneration steps were 100%. Global kinetic studies indicate a first order reaction for the two reduction steps and during oxidation, with activation energies of 22.1, 48.4 and 53.4 kJ mol⁻¹ for the two reduction and oxidation steps, respectively. NiWO₄ multicycle stability test shown no loss of VSD and fast reduction and oxidation kinetics under the studied conditions after seventeen consecutive redox cycles, which confirms the potential of this material with respect to current oxygen carriers reported in the literature for hydrogen storage applications.

Received 1st July 2021
Accepted 25th August 2021

DOI: 10.1039/d1ra05077j

rsc.li/rsc-advances

Open Access Article. Published on 02 September 2021. Downloaded on 9/3/2021 7:24:11 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.



Introduction

Energy today is strongly related to the economic growth of countries around the world and plays an important role in the improvement of living standards, healthcare and educational services, digital information connections and in general an increased productivity.

Although it is difficult to predict the world's energy consumption in a precise way in the future, it is a fact that this will significantly increase in the coming decades due to the constant growth of the human population and economies worldwide, which in turn demands the consumption of diverse natural resources to satisfy human basic needs.

Such is the case of fossil fuels, mainly used to obtain electricity, transport and artificial air conditioning of buildings. It is

due to the decrease in reserves of these fuels and the environmental impacts that these generate that the scientific community around the world are searching for alternative energy sources and sustainable raw materials.¹

In recent times, hydrogen (H₂) has been of great interest, since it is considered as raw material for a wide variety of processes. For example, with nitrogen in the synthesis of ammonia, with CO and CO₂ to produce methanol, in the manufacture of pharmaceuticals, production of hydrogen peroxide, in the electronics and petrochemical industries and to produce numerous chemical products in various processes.¹⁻³ Moreover, hydrogen can be considered as a clean energy carrier, like electricity, which can be produced from various local resources such as renewable and nuclear energy. In the long-term, hydrogen is expected to reduce the dependence on fossil fuels and consequently the emission of greenhouse gases and other pollutants. Currently, hydrogen production accounts for around 2% of the primary energy demand.⁴ One of the main disadvantages of the use of hydrogen as an energy carrier deals with its relatively low volumetric energy density (8 MJ L⁻¹), even though this presents a high gravimetric energy density (120 MJ

Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., 31109, México. E-mail: alejandra.lopez@cimav.edu.mx; Tel: +52 6144394815

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1ra05077j



Evaluation of NiWO₄ as an oxygen carrier for the hydrogen storage by chemical looping.

P.E. González-Vargas; M.J. Meléndez-Zaragoza; J.M. Salinas-Gutiérrez; V. Collins-Martínez; A. López-Ortiz*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua
Chihuahua, Chih. México. C.P. 31136
* Tel: +52 6144394815; e-mail: alejandro.lopez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

Chemical looping process (CL) have recently been used for various purposes, one of which is the hydrogen storage using metal oxides (MeO) as the only source of oxygen (oxygen carriers) to produce water ($\text{MeO} + \text{H}_2 = \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$) and regenerating the metal oxide with a steam oxidizing atmosphere for the hydrogen release ($\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeO} + \text{H}_2$). It is important that these oxygen carriers have certain characteristics to be used for this purpose, such as thermal stability and the ability to store and release the lattice oxygen to the cyclic reaction conditions. In order to evaluate the nickel tungstate (NiWO₄) for this purpose, it was thermogravimetrically tested (TGA) in three accelerated redox cycles using a mixture of 5 v% of H₂/Ar as a reducing atmosphere and a mixture of 5 v% H₂O/Ar gas stream as the oxidizing atmosphere. Characterization made to the material before and after the redox cycles were performed by XRD, BET surface area, and SEM and have shown its favorable potential as an oxygen carrier when testing its thermal and reactive stability after three consecutive redox cycles. TGA tests revealed an oxidation mechanism of the reduced metals (Ni + W) that follows a reaction path, which consists in the formation of WO₃ by the oxidation of W with steam, followed by the formation of NiWO₄. This reaction path was confirmed by thermodynamic calculations that indicate that the oxidation of Ni, WO₃ and steam is presumably the rate-determining step.

Keywords: NiWO₄; redox reaction; chemical hydrogen storage; chemical looping.

1. Introduction

Although it is difficult to determine energy consumption in a precise way in the future, it is a fact that it will increase significantly in the coming decades. This is mainly due to the constant growth of the human population, which in turn demands the consumption of diverse natural

September 18th to 21st, 2018 in Mexico City, Mexico.



Reduction and Oxidation Kinetics of NiWO₄ as an Oxygen Carrier for Hydrogen Storage by Chemical Looping Process.

P.E. González-Vargas; J.M. Salinas-Gutiérrez; M.J. Meléndez-Zaragoza; V. Collins-Martínez; A. López-Ortiz*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua
Chihuahua, Chih. México. C.P. 31136
* Tel: +52 6144394815; e-mail: alejandro.lopez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

Chemical looping process (CL) have been used for various purposes, one is the hydrogen storage using metal oxides (MeO) as the only source of oxygen (oxygen carriers) to produce water ($\text{MeO} + \text{H}_2 = \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$) and regenerating the metal oxide with a steam oxidizing atmosphere for the hydrogen release ($\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeO} + \text{H}_2$). It was previously proved the potential capacity of NiWO₄ as an oxygen carrier to be used on CL process, to confirm these a kinetic study was performed on the involved redox reactions and their kinetic parameters are presented. In order to evaluate the nickel tungstate (NiWO₄) oxidation and reduction kinetics, this was thermogravimetrically tested (TGA) in three redox cycles in a temperature range of 730 to 870°C and reductive atmosphere from ca. 2 to 5 v% of H₂/Ar, while oxidation employed concentrations from ca. 0.8 to 2.2 v% H₂O/Ar. For the kinetic study, the data corresponded to the second cycle reduction or oxidation period for each experimental condition. Results indicate a global first order reaction for the reduction of the material ($n = 1$), while an order reaction of $n = 0.8$ for the oxidation reaction. Activation energies of 85.1 kJ/mol and 63.1 kJ/mol for the reduction and oxidation reactions were found, respectively. A process simulation employed the obtained kinetics parameters to evaluate the theoretical potential application of NiWO₄.

Keywords: NiWO₄; kinetics; chemical hydrogen storage; chemical looping.



Kinetic Study of Methane Partial Oxidation by Chemical Looping Process using NiWO₄ as an Oxygen Carrier for Syngas Production

P.E. González-Vargas; J.M. Salinas-Gutiérrez; M.J. Meléndez-Zaragoza; V. Collins-Martínez; A. López-Ortiz*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua Chihuahua, Chih. México. C.P. 31136

* Tel: +52 6144394815; e-mail: alejandro.lopez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

Partial oxidation of methane (POX) by chemical looping process (CLPO) using metal oxides (MeO) as the only source of oxygen (oxygen carrier) to produce syngas ($\text{MeO} + \text{CH}_4 = \text{Me} + \text{H}_2 + \text{CO}$) and regenerating the metal oxide by the oxidation of reduced metal with a steam oxidizing atmosphere for the hydrogen release ($\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeO} + \text{H}_2$) has been proposed. It was previously proved the potential capacity of nickel tungstate (NiWO₄) as an oxygen carrier to be used on CLPO process, to confirm this a kinetic study was performed on the involved redox reactions and their kinetic parameters are determined. In order to evaluate the NiWO₄ oxidation and reduction kinetics, thermogravimetric analyses (TGA) were performed in three redox cycles in a temperature range of 850 to 950°C and reducing atmosphere from ca. 5 to 9 v% of CH₄/Ar, while oxidation employed concentrations from ca. 0.8 to 2.2 v% H₂O/Ar. For the kinetic study, the data corresponded to the second cycle reduction or oxidation period for each experimental condition. Results indicate a global reaction order $n=1.47$ for the methane reduction of the material, while a reaction order of $n = 0.94$ for the oxidation step. These global reaction orders indicate that there are several reaction steps involved, which are described. Activation energies of 27.7 kcal/mol and 17.7 kcal/mol for the reduction and oxidation reactions were found, respectively, which involve global phenomena, including the chemical reactions and other physical phenomena.

Keywords: NiWO₄; kinetics; syngas; chemical looping.

1. Introduction

The constant growth of the human population worldwide requires the consumption of various natural resources to satisfy basic needs. Such is the case of the use of fossil fuels, mainly used for obtaining electrical energy, transport and for artificial air conditioning of buildings. But, it is due

XX International Meeting of the Mexican Hydrogen Society,
September 22 to 25, 2020



Syngas Production by NiWO₄ and Ce-promoted Oxygen Carrier for Methane Partial Oxidation by a Chemical Looping Process

P.E. González-Vargas¹, J.M. Salinas-Gutiérrez¹, M.J. Meléndez-Zaragoza¹, V. Collins-Martínez¹, A. López-Ortiz^{1*}

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua Chihuahua, Chih. México. C.P. 31136
* Tel: +52 6144394815; e-mail: alejandro.lopez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

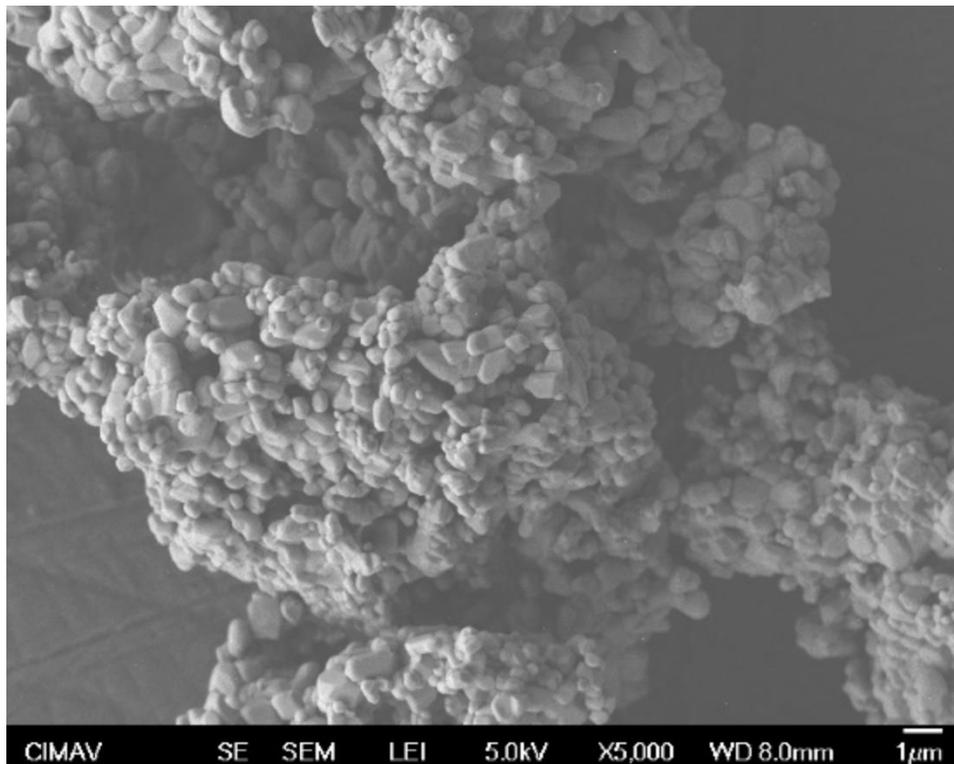
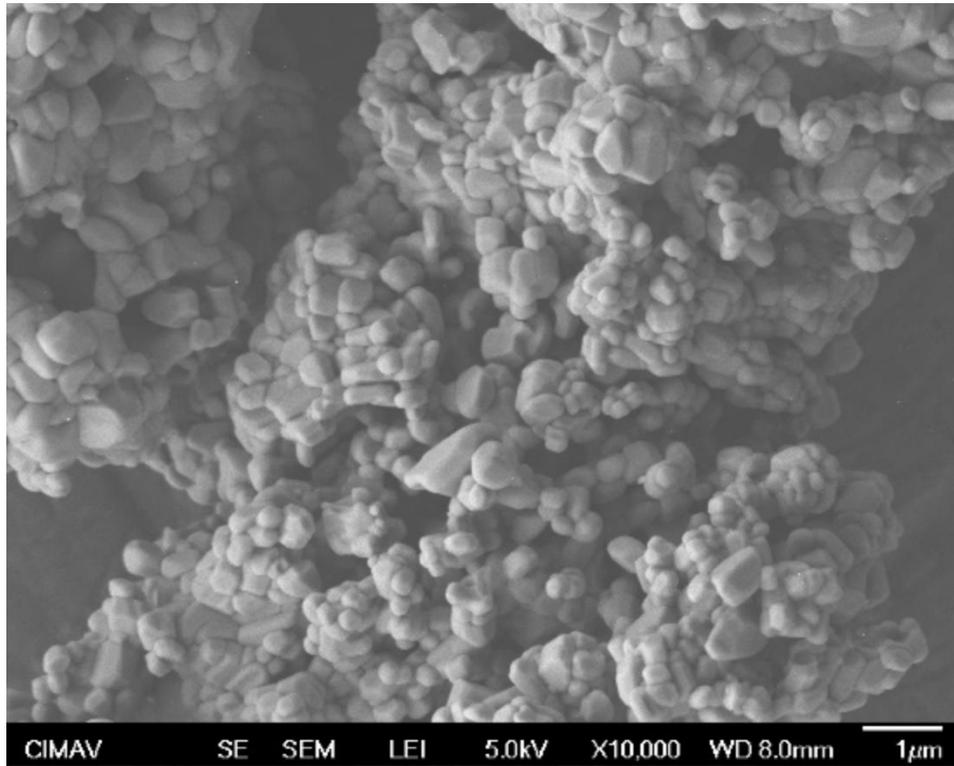
Through a chemical looping process (CL), partial oxidation of methane (POX) using metal oxides (MeO) as the only source of oxygen (oxygen carrier) has been proposed to produce syngas ($\text{MeO} + \text{CH}_4 = \text{Me} + \text{H}_2 + \text{CO}$) and regenerating the reduced metal with an oxidizing steam atmosphere for additional hydrogen release ($\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeO} + \text{H}_2$). A kinetic study of the redox reactions involved was performed and their kinetic parameters are presented. To evaluate the oxidation and reduction kinetics of NiWO₄, thermogravimetric analyses (TGA) were performed in redox cycles in a temperature range from 850 to 950°C and reducing atmosphere from 5 to 9 v% CH₄/Ar, while in oxidation concentrations from 0.8 to 2.2 v% H₂O/Ar were used. The results indicate a global first reaction order for the methane reduction of the material, where it was observed that this reaction is carried out in two stages, of which the second one is the reaction rate determinant step due to its low kinetics. Independent reduction tests of Ce-doped NiWO₄ clearly showed this second stage. A global first reaction order was obtained for the steam oxidation stage. Activation energies of 93.8 kJ/mol and 53.4 kJ/mol were found for the reduction and oxidation reactions, respectively. A process simulation using the obtained kinetic parameters to evaluate the theoretical potential application of NiWO₄ was performed. NiWO₄ propotion with Ce is highly recommended for future kinetic studies.

Keywords: NiWO₄; kinetics; syngas; chemical looping.

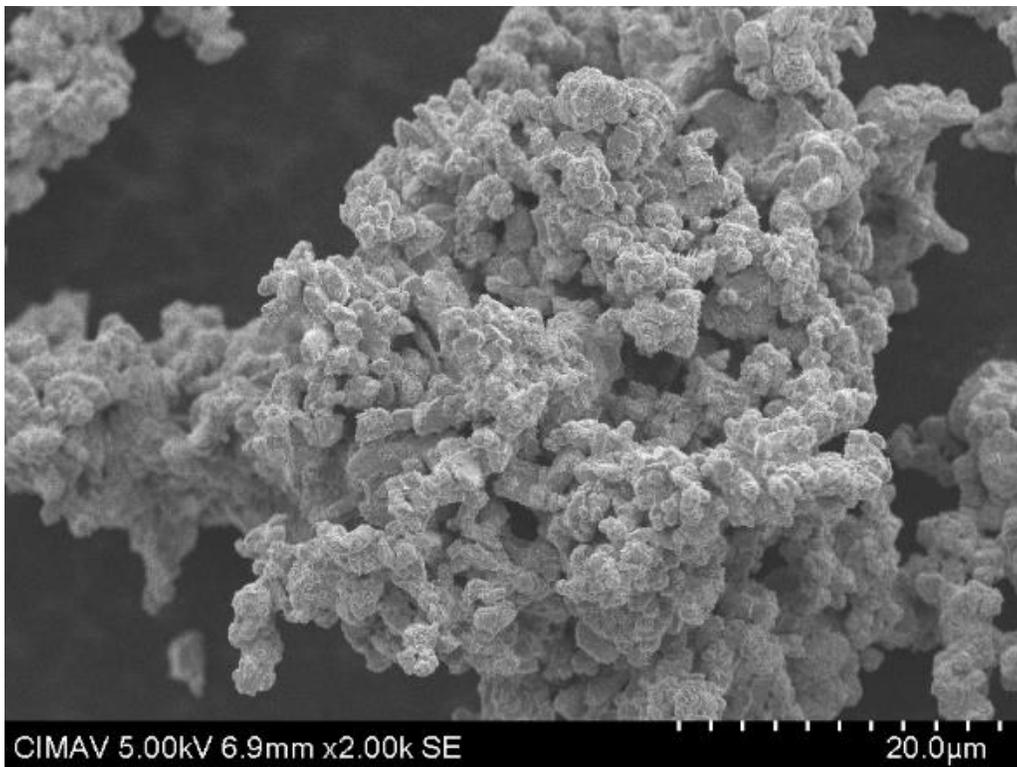
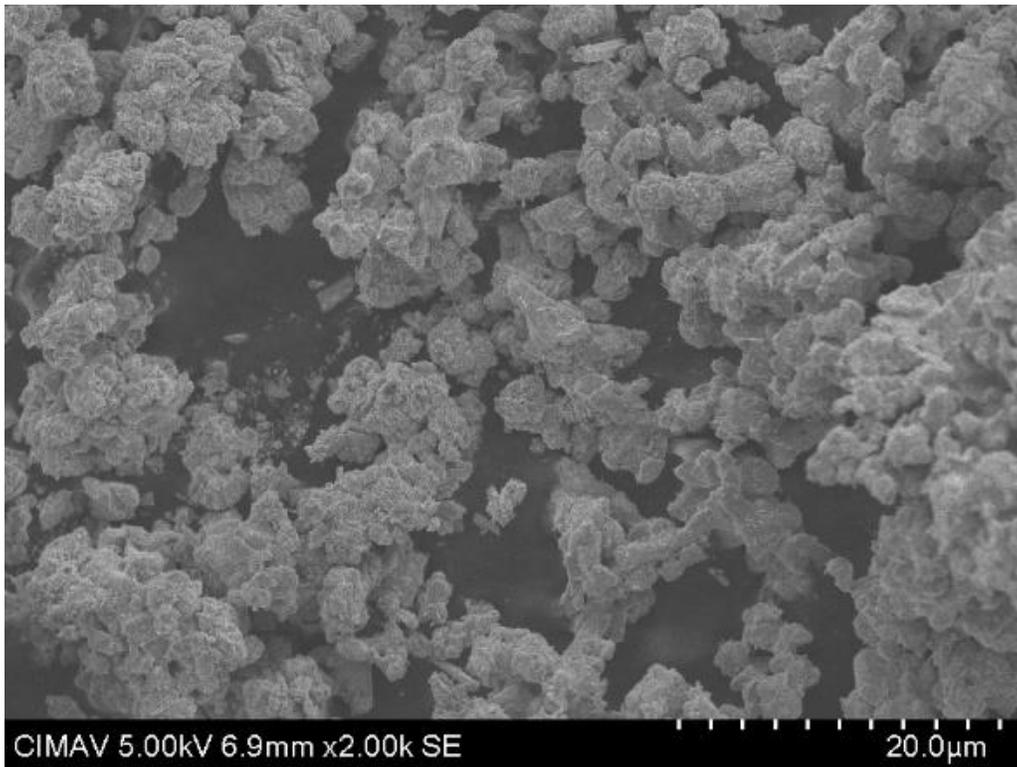
XXI International Congress of the Mexican Hydrogen Society

APÉNDICE I

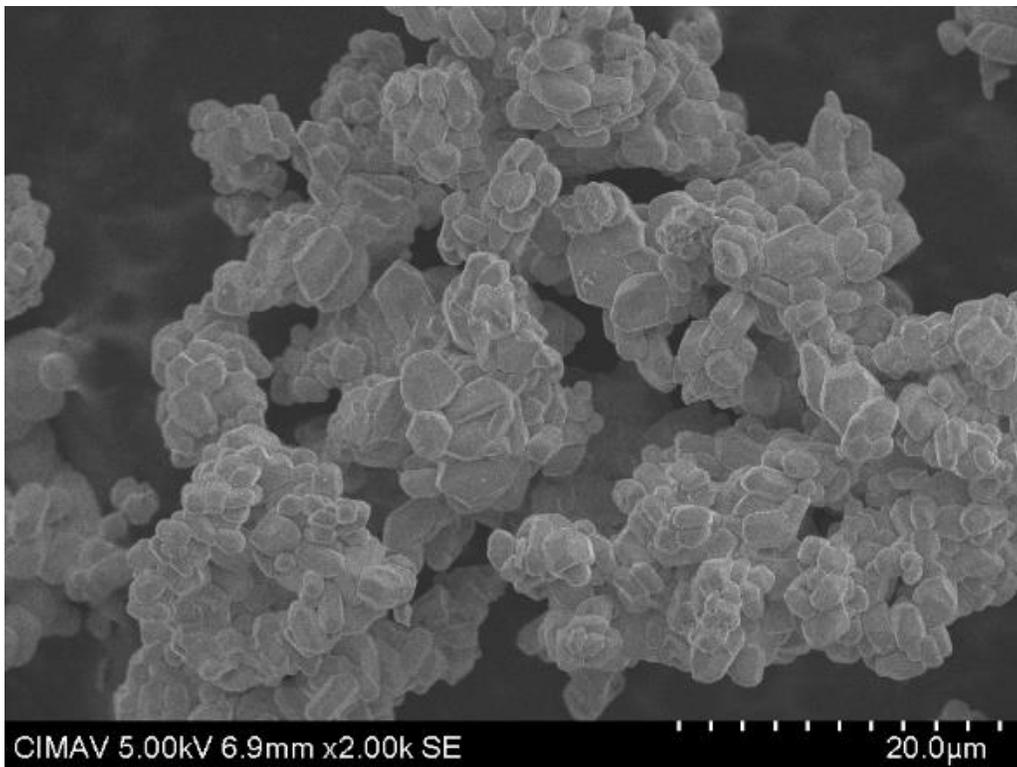
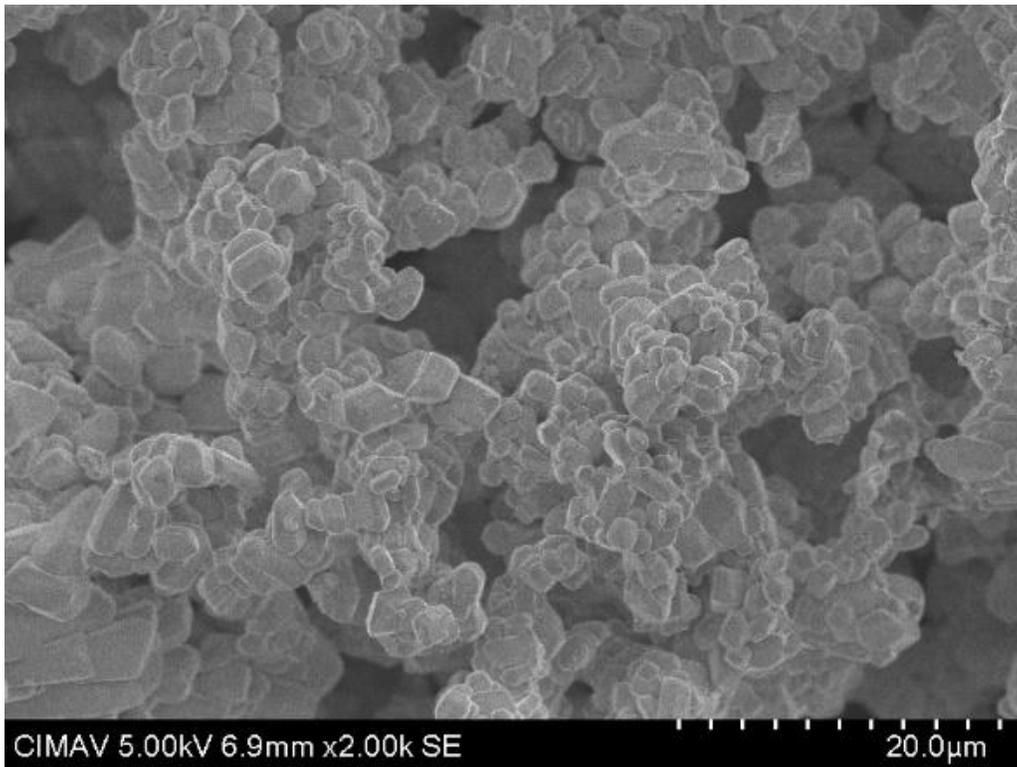
Imágenes SEM de la muestra inicial (i)



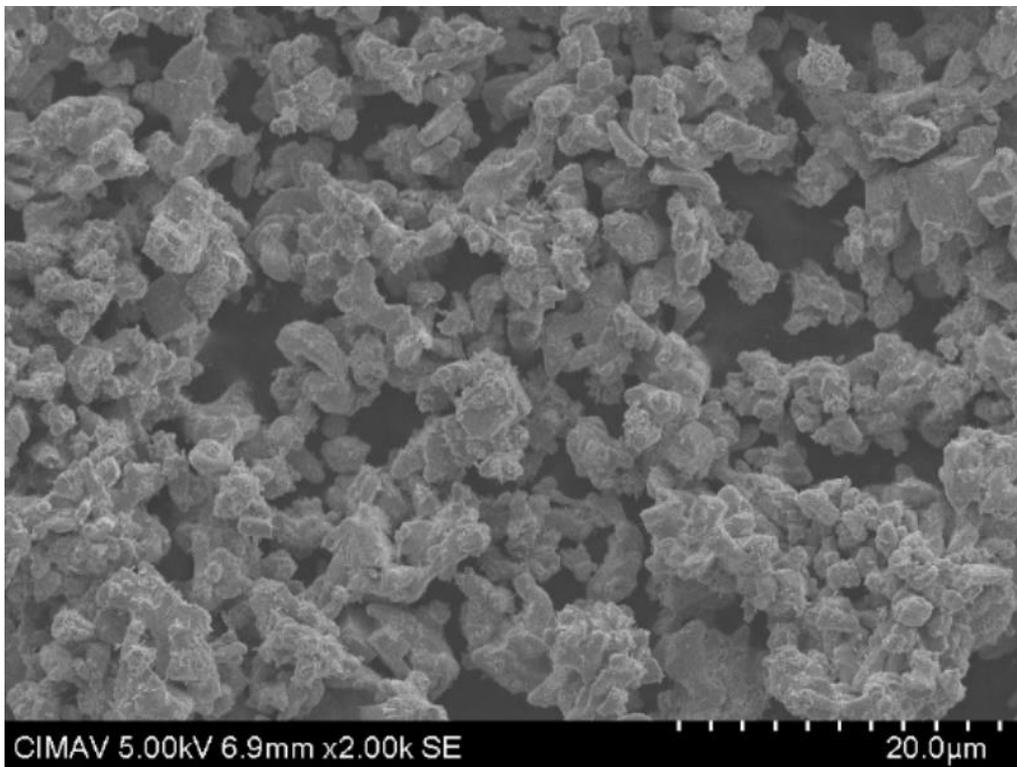
Imágenes SEM de la muestra R



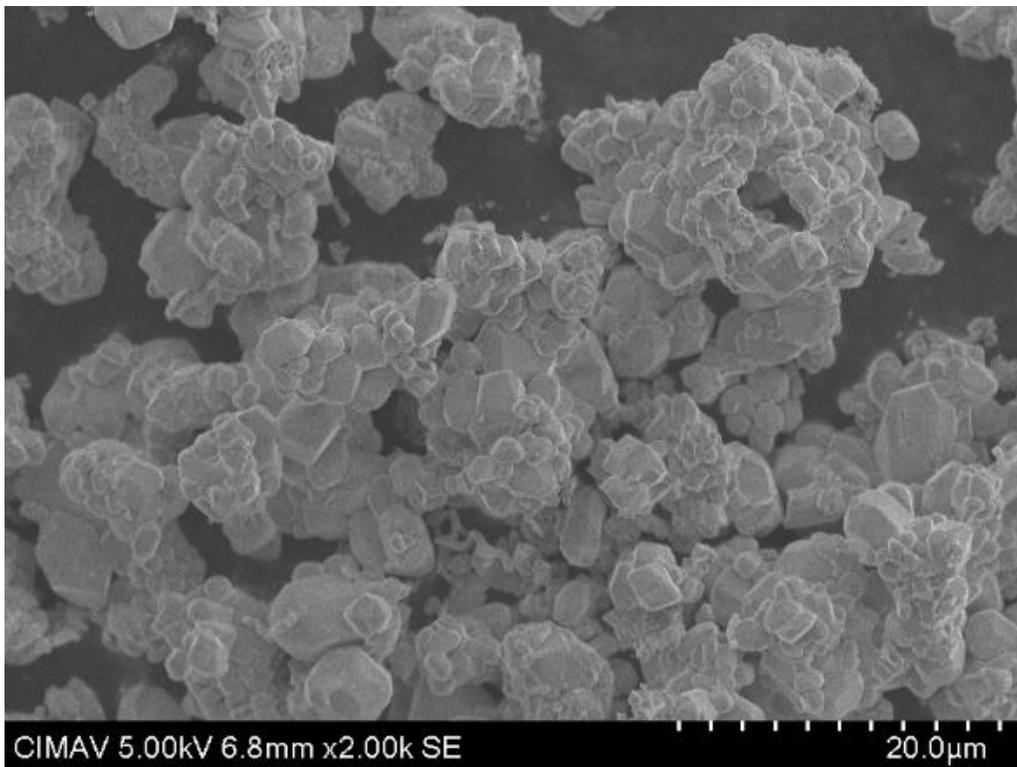
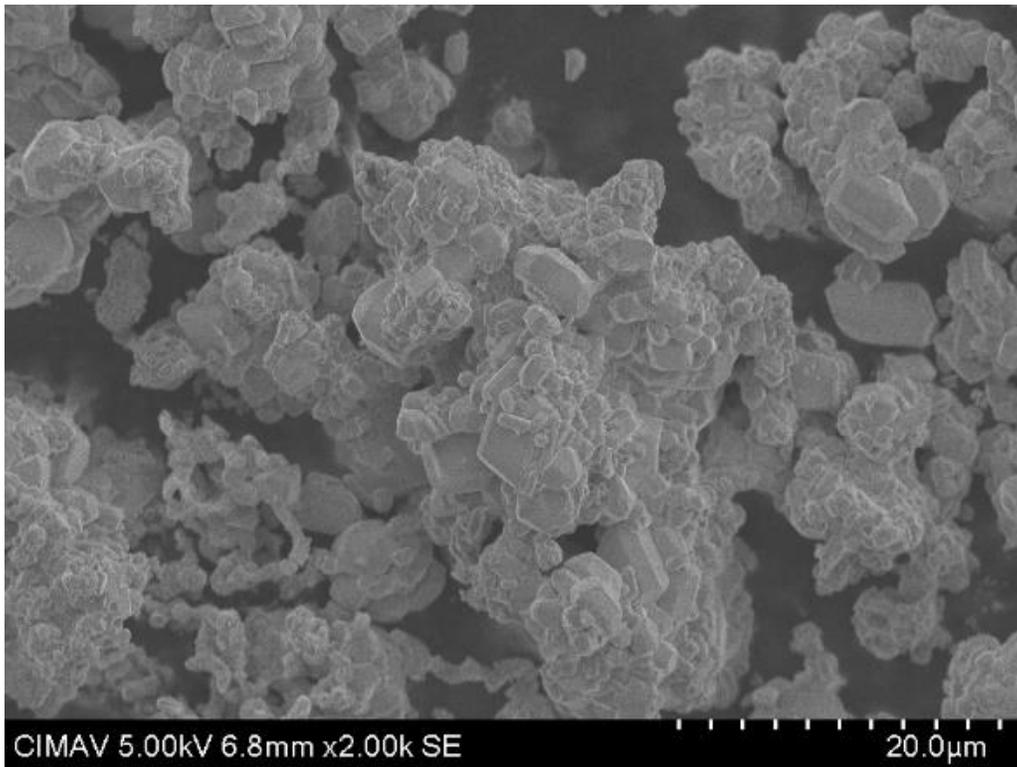
Imágenes SEM de la muestra RO



Imágenes SEM de la muestra ROR

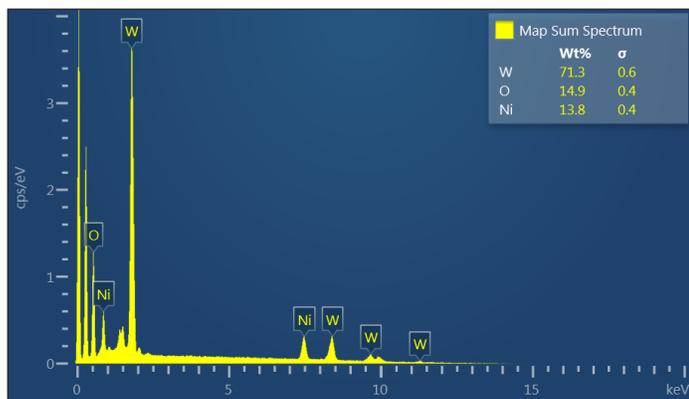
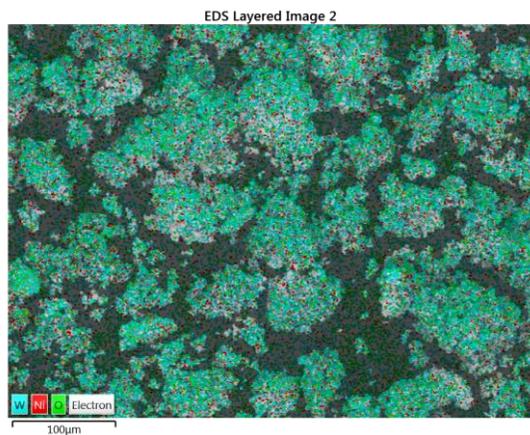


Imágenes SEM de la muestra 10c

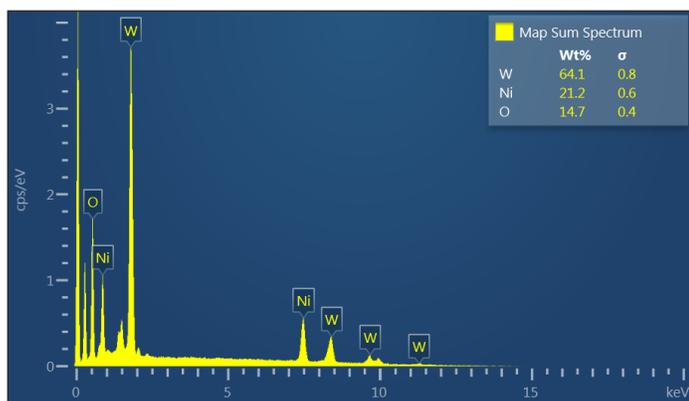
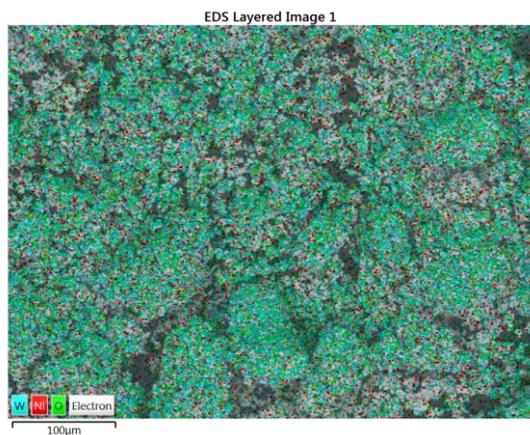


APÉNDICE II

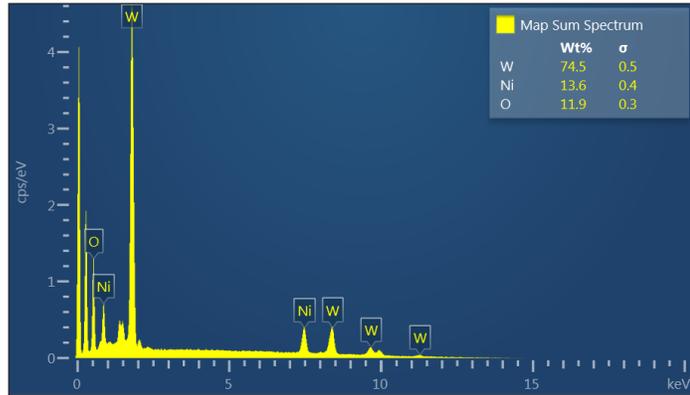
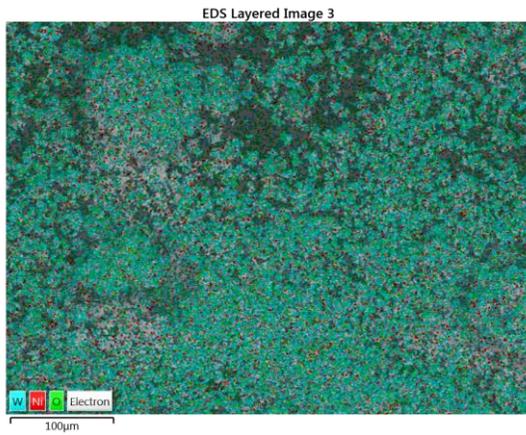
Imágenes de mapeo EDS de la muestra R



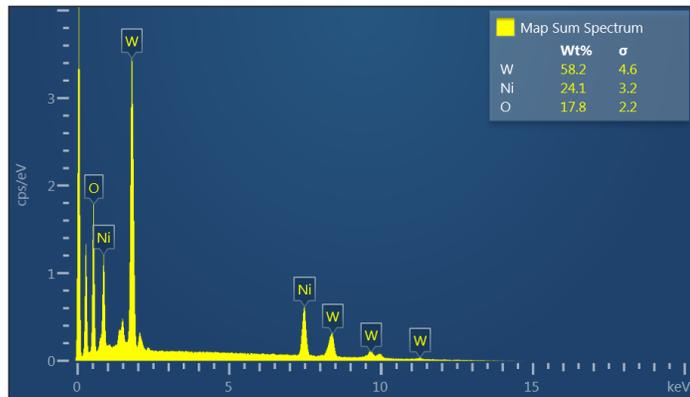
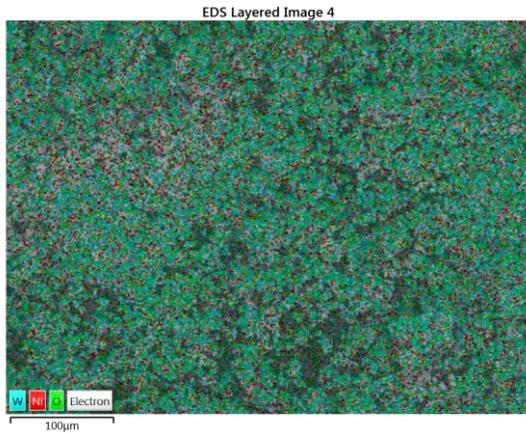
Imágenes de mapeo EDS de la muestra RO



Imágenes de mapeo EDS de la muestra ROR



Imágenes de mapeo EDS de la muestra 10c



APÉNDICE III

Prueba TGA de ciclos redox en muestra de NiWO₄ dopada con 1 %w Ce.

