



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

**Análisis Termodinámico y Simulación del Proceso de Producción de Gas de Síntesis a
partir del Metano usando CoWO₄ como Transportador de Oxígeno.**

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

**Presenta:
Ing. Pedro Eloy González Vargas**

**ASESOR:
Dr. Alejandro López Ortiz**

CHIHUAHUA, CHIH.

Junio, 2017

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se propone un proceso en bucle químico para la producción de gas de síntesis a partir de la oxidación parcial (POX) del metano en presencia de un óxido metálico que cumple la función como transportador de oxígeno (proceso POX-MeO). Esta propuesta ha sido evaluada mediante análisis termodinámicos de las reacciones cíclicas de reducción del transportador de oxígeno (CoWO_4) con CH_4 y re-oxidación del W y Co con H_2O produciendo hidrógeno adicional a los productos del sistema, así como una posterior simulación de procesos en Aspen Plus™, donde se determinaron los parámetros óptimos de operación.

Al determinar dichas condiciones óptimas del proceso, se calculó la eficiencia térmica y el rendimiento hacia gas de síntesis para comprobar que la alternativa propuesta aquí 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.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
RECONOCIMIENTOS	vii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Panorama Energético Actual	1
1.1.1 Problemática Ambiental	2
1.2 Energías Alternativas.....	2
1.2.1 Hidrógeno como Fuente Alternativa de Energía y como Vector Energético	3
1.3 Métodos de Producción de Hidrógeno	4
1.4 Gas de Síntesis y su Importancia	5
1.4.1 Proceso Fischer-Tropsch	5
1.5 Métodos de Producción de Gas de Síntesis	5
1.5.1 Reformado de Metano con Vapor (SMR)	6
1.5.2 Gasificación de Carbón	7
1.5.3 Proceso de Reformado Auto-térmico (ATR).....	7
1.5.4 Oxidación Parcial de Metano (POX).....	7
2 ANTECEDENTES	10
2.1 Concepto de Bucle Químico	10
2.2 Simulación de Bucles Químicos.....	11
2.3 Simulación de Procesos	14
2.3 Alternativa a la POX: Oxidación Parcial de Metano con Óxidos Metálicos (POX-MeO).....	15
2.3.1 Transportadores de Oxígeno.....	16
3 JUSTIFICACIÓN.....	18
4 HIPÓTESIS Y OBJETIVO	21
4.1 HIPÓTESIS	21
4.2 OBJETIVO.....	21
4.2.1 Objetivos Específicos	21

5	METODOLOGÍA.....	22
5.1	Análisis Termodinámico.....	22
5.2	Modelación de Procesos en Aspen Plus™	23
5.2.1	Modelación de Reactores de Lecho Fluidizado.....	24
5.3	Simulación del Proceso.....	25
5.3.1	Esquema del Modelo Propuesto	25
5.3.2	Restricciones del Sistema	26
5.3.3	Optimización	27
5.3.4	Análisis de Sensibilidad	28
5.3.5	Análisis Pinch.....	28
5.4	Eficiencia Térmica.....	29
5.5	Rendimiento del Proceso	30
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	31
6.1	Análisis Termodinámico.....	31
6.2	Simulación del Proceso.....	34
6.2.1	Análisis de Sensibilidad	34
6.2.2	Balances de Masa y Energía.....	37
6.3	Eficiencia térmica	41
6.4	Rendimiento del Proceso	43
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	45
7.1	Conclusiones.....	45
7.2	Recomendaciones a Futuro.....	46
	REFERENCIAS	47
	APÉNDICES	54
	Apéndice I. 10 países con recursos de gas de esquisto técnicamente recuperables....	54
	Apéndice II. Gráficos de Análisis de Sensibilidad de Reactor POX-MEO.	55
	Apéndice III. Gráficos de Análisis de Sensibilidad de Reactor REGEN.	56
	Apéndice IV. Resultados de la Simulación	57
	Apéndice V. Cálculos de Eficiencia Térmica.....	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de técnicas de producción de hidrógeno.....	4
Tabla 2. Comparación de métodos de producción de gas de síntesis a partir de metano.....	8
Tabla 3. Reacciones químicas en el proceso propuesto.....	20
Tabla 4. Valores de HHV y LHV de principales compuestos del proceso.	30
Tabla 5. Resultados de la simulación.	39
Tabla 6. Comparación de eficiencia térmica con otros procesos.	42
Tabla 7. Comparación de rendimientos con otros procesos	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de bucle químico para conversión de metano.....	10
Figura 2. Esquema de oxidación parcial de metano.	11
Figura 3. Esquema de un proceso de captura de CO ₂ en bucle químico.	12
Figura 4. Esquema del proceso de ciclo combinado de gasificación y combustión.....	13
Figura 5. Esquema de proceso de captura de oxígeno del aire.....	14
Figura 6. Esquema del proceso de POX-MeO.	16
Figura 7. Esquema del fenómeno de barrera sólida difusional reactiva.....	18
Figura 8. Esquema inicial de simulación POX-MeO propuesto.	26
Figura 9. Análisis termodinámicos del reactor POX-MEO (a) y el reactor REGEN (b). ...	32
Figura 10. Análisis termodinámico del reactor POX-MEO, especies gaseosas (a) y especies sólidas (b).	33
Figura 11. Superficie de respuesta de generación molar de depósitos de carbón en reactor POX-MEO.....	35
Figura 12. Superficie de respuesta de formación de hidrógeno en reactor POX-MEO.	36
Figura 13. Superficie de respuesta de formación de CO en reactor POX-MEO.	36
Figura 14. Gráfica de contorno del porcentaje de conversión de metano.	36
Figura 15. Superficie de respuesta de regeneración de CoWO ₄ en reactor REGEN.....	37
Figura 16. Superficie de respuesta de generación de H ₂ en reactor REGEN	37
Figura 17. Modelo final de simulación propuesta.	38

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por el haberme permitido llegar a cumplir esta meta. 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 mis hermanas, mis sobrinos y por mí. Finalmente le doy las gracias al amor de mi vida y futura esposa Alma Adriana, quién me ha apoyado de muchas maneras desde que inicié esta aventura de la maestría 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, ante todo.

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 Martínez y el Dr. Guillermo González Sánchez, que de manera clara y respetuosa me han hecho crecer profesionalmente y como persona.

1. INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que el avance tecnológico que ha presentado la humanidad a lo largo de su historia se ha debido, principalmente, al aprovechamiento de diversas fuentes energéticas para realizar 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 de combustibles fósiles a gran escala. Desde entonces, este tipo de combustibles ha sido la principal fuente energética a nivel mundial.

1.1 Panorama Energético Actual

Al presente, la demanda energética en el mundo está creciendo constantemente conforme aumenta la población y el requerimiento de una mejor calidad de vida. Por ejemplo, en el año 2011 se estima que se consumieron alrededor de 15 TW de energía por casi siete mil millones de personas en el mundo y se estima que para el año 2050 esta demanda suba a 30 TW y la población aumente a nueve mil millones [1]. Una cantidad significativa para satisfacer esta demanda requiere de combustibles fósiles con un aproximado del 85% del consumo total a nivel mundial, dejando el resto a fuentes alternas como la nuclear, biocombustibles, hídrica y otras [2].

Sin embargo, debido a su naturaleza, no se espera que los combustibles fósiles continúen siendo la principal opción para producción energética en el futuro. De hecho, las reservas naturales de estos combustibles se vuelven cada vez más inaccesibles, lo que provoca un aumento en sus precios debido a la inversión que se requiere para su extracción [1]. Ante este panorama, el metano, o gas natural, es el combustible más viable para su explotación debido a su número de octanaje, características de combustiones más eficientes y a grandes

yacimientos en diversas zonas del mundo en forma de gas de esquisto (*shale gas*), principalmente en Estados Unidos, China, Argentina, México, Argelia, Brasil y Rusia [3] (Ver Apéndice I). 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% [5].

1.1.1 Problemática Ambiental

Aunado a las desventajas económicas que presentará el uso de combustibles fósiles está la problemática ambiental, principalmente con la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). Dichos gases son el metano y los productos de la combustión de los combustibles fósiles, entre los que se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Sin embargo, se ha reportado que el gas de esquisto produce una menor cantidad de GEI con respecto al carbón al momento de generar energía [6].

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 [2, 6].

1.2 Energías Alternativas

Debido a la disminución de las reservas de los combustibles fósiles y al impacto que tienen sobre el ambiente y la salud, se están buscando fuentes energéticas alternativas con materias primas sostenibles [7]. Dicha búsqueda inició en la década de 1970 debido a la primer crisis de petróleo y el consecuente alza en sus precios [8].

Entre las principales tecnologías para la producción de energía renovable se encuentra la solar, la eólica, la hídrica y la geotérmica [2]. Sin embargo, estas no son las únicas alternativas probables. El presente trabajo de investigación se enfocará principalmente al hidrógeno como alternativa para la producción de energía.

1.2.1 Hidrógeno como Fuente Alternativa de Energía y como Vector Energético

En las últimas décadas, ha habido un gran interés en el hidrógeno (H_2), ya que es considerado como materia prima para una gran variedad de procesos. Por ejemplo, con nitrógeno en la síntesis de amoníaco, con CO y CO_2 para producir metanol, en la fabricación de medicamentos, producción de peróxido de hidrógeno, en las industrias electrónica y petroquímica y para producir numerosos productos químicos en diversas síntesis [7, 9, 10].

El hidrógeno es considerado una fuente limpia de energía. Además, 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 una fuente de energía factible [11]. Esto principalmente debido a que se trata de un gas difícilmente licuable, teniendo un punto de fusión de $-259\text{ }^\circ\text{C}$, un punto de ebullición de $-253\text{ }^\circ\text{C}$ y una densidad de 0.089 kg/m^3 a 1 atm de presión, y una presión y temperatura crítica de 12.8 atm y $-240\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente [12].

Prácticamente cualquier fuente, ya sea renovable o no renovable, que contenga en su estructura molecular al hidrógeno (H) puede ser utilizada para la generación del hidrógeno como gas. Debido a su gran rendimiento energético (122 kJ/g), el hidrógeno tiene un gran potencial para la reducir la dependencia hacia el petróleo y de reducir las emisiones de GEI, teniendo un rendimiento energético 2.75 veces mayor que el de los hidrocarburos.

Actualmente, la producción de hidrógeno representa alrededor del 2% de la demanda energética primaria. [11].

1.3 Métodos de Producción de Hidrógeno

Cerca de la mitad del hidrógeno producido (48%) viene del reformado del gas natural con vapor de agua, la cual es la manera más económica de producirlo desde una fuente de hidrocarburos [13-15]. Sin embargo, son varios los métodos en los que se puede producir el hidrógeno. Entre las tecnologías actuales para su producción se destacan la eléctrica, la térmica, la híbrida y la biológica [1, 11, 16]. Ejemplos de métodos utilizados en estas técnicas se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de técnicas de producción de hidrógeno.

Técnica	Métodos
Eléctrica:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Gasificación por arco de plasma 2. Electrolisis
Térmica:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Termólisis 2. División termoquímica del agua 3. Conversión de biomasa 4. Reformado con vapor de agua 5. Gasificación
Híbrida:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Método foto-electroquímico 2. Ciclos híbridos de separación termoquímica del agua 3. Electrolisis de alta temperatura
Biológica:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Fermentación oscura 2. Biofotólisis 3. Foto fermentación 4. Fotosíntesis artificial

Fuente: adaptado de Çelik, D. *et al.* (2017) [16].

Las materias primas para la producción de hidrógeno en las técnicas mencionadas anteriormente, pueden ser de fuentes renovables o no renovables, como la biomasa y los combustibles fósiles respectivamente [17]. Así mismo, y para fines de un impacto ambiental

menor, actualmente hay varios trabajos de investigación que se enfocan al desarrollo de tecnologías y métodos para el aprovechamiento de las fuentes renovables.

1.4 Gas de Síntesis y su Importancia

De importancia comparable o incluso superior a la del hidrógeno, la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono ($H_2 + CO$), comúnmente llamado gas de síntesis o "syngas" [18-20] es una materia prima de gran valor para diversas aplicaciones industriales. Al estar compuesto mayormente por hidrógeno, es una de los principales precursores de este. Al variar la composición del syngas, en especial el radio molar H_2/CO , puede ser utilizado para producir metanol, combustibles o gas natural sintético [21].

1.4.1 Proceso Fischer-Tropsch

Uno de los principales usos del syngas es la producción de combustibles líquidos convencionales, como el diésel, para lo cual se aplica la síntesis de Fischer-Tropsch. Una planta que tenga como principio este proceso de síntesis depende de qué tipo de catalizador utilice para determinar qué composición del syngas se requiere. En los casos más frecuentes el catalizador es de cobalto, por lo que el gas de síntesis requerido debe tener un radio molar H_2/CO aproximado de 2, basado en la estequiometría [21, 22].

Reacción Fischer-Tropsch para olefinas: $nCO + (2n)H_2 \leftrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$

Reacción Fischer-Tropsch para parafinas: $nCO + (2n + 1)H_2 \leftrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$

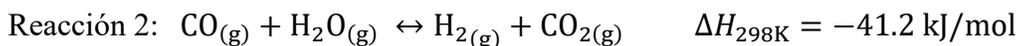
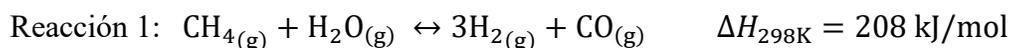
1.5 Métodos de Producción de Gas de Síntesis

Como es de esperar, al ser el hidrógeno uno de los componentes principales del syngas, todos los métodos para su producción son los mismos que para la obtención del hidrógeno. En principio, el syngas puede ser generado a partir de cualquier hidrocarburo como materia

prima [20]. No obstante, en la mayor parte de las aplicaciones, el gas natural es la materia prima predominante [15, 18].

1.5.1 Reformado de Metano con Vapor (SMR)

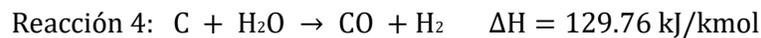
El proceso de reformación de metano, ya sea en su forma de gas natural o gas de refinería, con vapor de agua (SMR) es la tecnología dominante para la producción de syngas, seguido de la reducción del vapor de agua con CO (“*water-gas shift*”). Estas dos reacciones se llevan a cabo de manera simultánea en el proceso SMR (Reacciones 1 y 2) [1, 12, 13, 23-25]. El proceso normalmente es llevado a cabo a temperaturas de 500-900 °C, a presiones de 20-35 atm y regularmente con catalizadores de níquel para asegurar una máxima conversión del metano, además el biogás puede ser utilizado como fuente de metano para hacer más amigable con el ambiente [12, 16, 26].



Entre las principales ventajas que tiene el SMR se encuentra el hecho de que ya es una tecnología establecida y ampliamente utilizada en el mundo, cuenta con una eficiencia térmica superior al 80%, el más alto radio molar relativo de H₂/CO (produciendo hasta un radio de 3), se produce hidrógeno de alta pureza (99.95%) [11, 26]. Sin embargo, entre las desventajas que tiene este método están que requiere de grandes cantidades de energía debido a que es una reacción altamente endotérmica, tiene altos costos de operación, genera CO₂ debido a la combustión de combustibles fósiles para obtener vapor de agua y que, al tratarse de un proceso catalítico, el catalizador llega a desactivarse debido a la formación de carbón residual depositado (o coque) [11].

1.5.2 Gasificación de Carbón

La gasificación de carbón o fracciones pesadas del petróleo consiste fundamentalmente en la oxidación parcial del combustible. Es un proceso que no es usado frecuentemente en la actualidad debido a su complejidad en operación (temperaturas de hasta 1350 °C y presiones de 1 a casi 70 atm) y al daño que provoca al medio ambiente. Sin embargo, sólo es conveniente económicamente en procesos a grandes escalas como la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) de carbón y biomasa que, además, minimiza el efecto al medio ambiente [27, 28]. En las reacciones principales de este proceso se utilizan como oxidantes el oxígeno del aire o en ocasiones vapor de agua [12]. Estas reacciones son las siguientes:



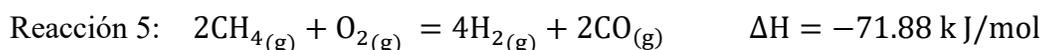
1.5.3 Proceso de Reformado Auto-térmico (ATR)

El proceso de reformación auto-térmica, o también llamado reformado con vapor oxidativo, está conformado por una sección de precalentamiento del combustible, un reactor reformador auto-térmico con un lecho de catalizador y una sección de recuperación de calor y un separador de gas. El combustible, regularmente metano, el vapor y/o el oxígeno son alimentados al reactor a presión. Una oxidación parcial del combustible (Reacción 5) ocurre en la zona de combustión y las reacciones de reformado (Reacciones 1 y 2) toman lugar en la sección catalítica. El calor necesario para la reformación es aportado por la oxidación parcial, alcanzando temperaturas entre 950-1050 °C [28, 29].

1.5.4 Oxidación Parcial de Metano (POX)

Se ha sugerido que el proceso de oxidación parcial (POX) para la producción de syngas presenta mayores eficiencias que el SMR. Además, el POX tiene otras ventajas. Se puede

realizar con menor inversión y todavía producir un gas de síntesis con una relación H₂/CO molar de 2. Este se basa en una reacción exotérmica (Reacción 5) que infiere un ahorro sustancial de energía, emplea pequeños reactores y exhibe altas conversiones de metano (≈90%) y selectividades hacia hidrógeno (94~99%) [30].



Sin embargo, la reacción de la oxidación parcial del metano compite contra la oxidación total (Reacción 6) y para lograr sólo la oxidación parcial es necesario llevar el proceso a altas temperaturas y con tiempos cortos de residencia [28]. Y debido a esto, el proceso presenta algunas desventajas tales como: altas temperaturas de funcionamiento (900~ 1500°C), la necesidad de una planta de oxígeno en el lugar y el estricto control del flujo de oxígeno de acuerdo a la relación molar de metano alimentado, lo que hace de este un proceso muy costoso [30].

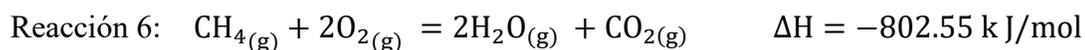


Tabla 2. Comparación de métodos de producción de gas de síntesis a partir de metano

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.* [28], se puede observar una comparación más directa entre los métodos de producción de gas de síntesis que utilizan gas natural como materia prima. Esto demuestra que el SMR es el proceso más utilizado debido a que es donde se

obtienen relaciones molares de H_2/CO más elevadas y mayores eficiencias en la producción de grandes volúmenes. Al comparar los procesos ATR y POX, las relaciones molares H_2/CO son muy similares. Pero el POX cuenta con las mayores eficiencias en producción y, si es usado un 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 Concepto de Bucle Químico

Los bucles o ciclos químicos son procesos propuestos en las últimas décadas para la conversión de diversos combustibles usando el oxígeno de una fuente gaseosa transportado por un óxido sólido (transportador de oxígeno) para evitar el contacto directo entre el combustible y el gas portador de oxígeno [31]. En la Figura 1 se puede observar el esquema de la conversión del metano hacia gas de síntesis o hacia una combustión completa utilizando un transportador de oxígeno, este transportador es regenerado en un segundo reactor con un gas oxidante que puede ser aire, vapor de agua y/o dióxido de carbono [32].

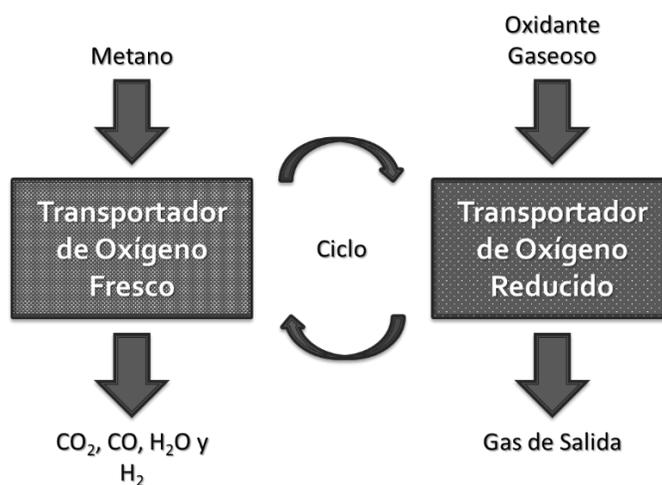


Figura 1. Esquema de bucle químico para conversión de metano.

Debido a que en este tipo de procesos se pueden llegar a manejar las fases sólidas y gaseosas simultáneamente, los reactores que usualmente se utilizan son los lechos fluidizados en lugar de los reactores de cama fija. De esta manera se presentan mayores áreas de contacto activas entre las fases y, además, los efectos de los fenómenos difusivos son menores.

Un ejemplo del diseño de este sistema de reactores se puede observar en la Figura 2, presentado por Tang, M. *et al.* (2015), el cual representa la oxidación parcial del metano. En

el reactor de reducción el metano se oxida parcialmente gracias a la liberación del oxígeno por parte del óxido metálico, y en el reactor de oxidación el metal reducido es reoxidado en presencia de aire para volver al primer reactor y cerrar el ciclo o el bucle.

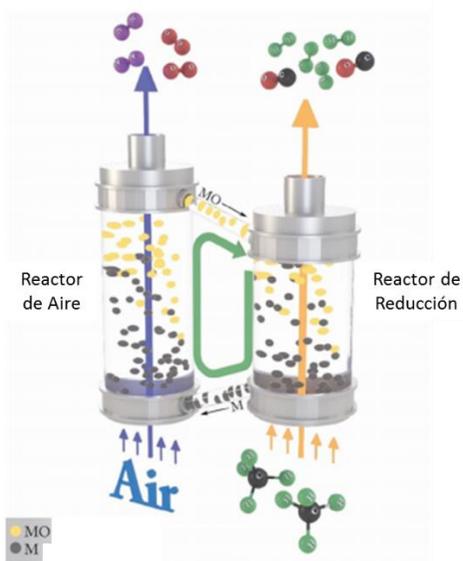


Figura 2. Esquema de oxidación parcial de metano.

2.2 Simulación de Bucles Químicos

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, J. *et al.* (2009) 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 el proceso, mostrado en la Figura 3, utilizan el simulador Aspen Plus™. En este 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 [33].

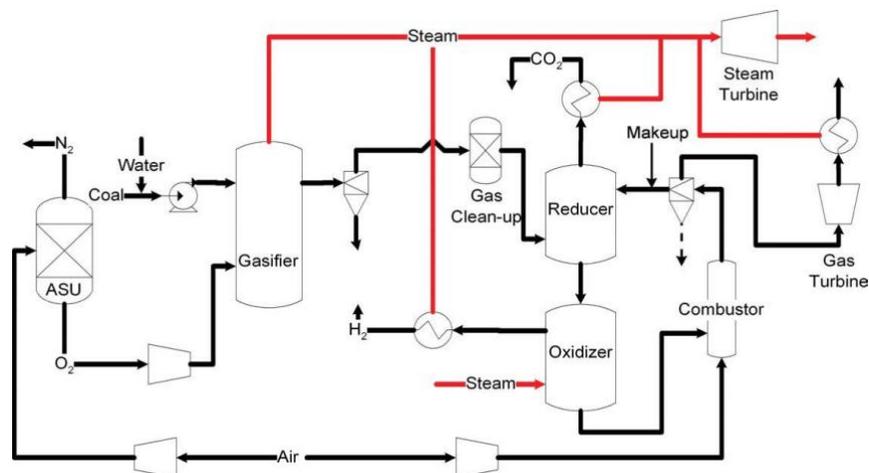


Figura 4. Esquema del proceso de ciclo combinado de gasificación y combustión.

Además, en esta misma investigación de ciclo combinado, se realizó la simulación del proceso en Aspen Plus™ con su respectiva valoración experimental, comprobando que los resultados de la simulación son consistentes con el proceso experimental.

Un último ejemplo de bucle químico es el propuesto por Wang, K. *et al.* (2016) en el cual se utiliza el óxido de cobre I para capturar el oxígeno del aire y pasar a óxido de cobre II. Este proceso es mostrado en la Figura 5 [36]. En este caso se hace referencia a que 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.

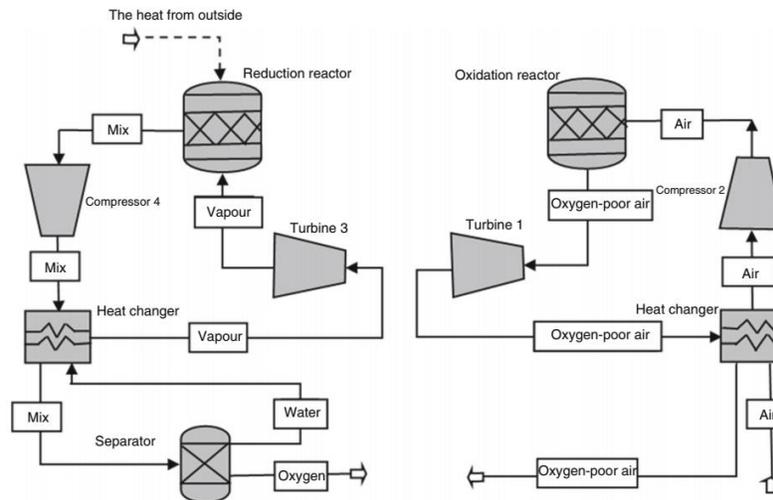


Figura 5. Esquema de proceso de captura de oxígeno del aire.

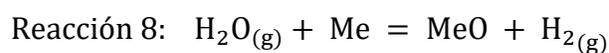
2.3 Simulación de Procesos

Ya que se ha mencionado la simulación de procesos, es necesario conocer que éste es un método de cálculo de diversos 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 [7].

Actualmente existe una gran variedad de programas que permiten la simulación de un proceso como tal o de fenómenos físicos 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 que puede manejar una gran variedad de cálculos termodinámicos y análisis de procesos [37].

2.4 Alternativa a la POX: 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 [30]. Un ejemplo de estos logros es el uso de óxidos metálicos como transportadores de oxígeno (MeO) apoyado en los procesos de bucles químicos. Este proceso, basado en una variación de la oxidación parcial del metano convencional para la producción de syngas y/o hidrógeno, consiste en dos pasos: primero, el oxígeno necesario para la oxidación parcial es proporcionado por un óxido metálico que contiene oxígeno y lo libera en una atmósfera reductora, lo que produce el syngas y el metal reducido (Reacción 7); y segundo, el metal reducido (Me) es reoxidado con vapor de agua para producir hidrógeno y regenerar el óxido metálico (Reacción 8).



Este último óxido metálico es recirculado a la alimentación de metano del reactor de reducción, lo que constituye el proceso de bucle químico denominado POX-MeO [19, 30]. Cabiendo señalar que la reacción global de este proceso es comparativamente igual a la del SMR [38]. Un esquema de este proceso se puede observar en la Figura 6, adaptado de Protasova, L. *et al.* (2016).

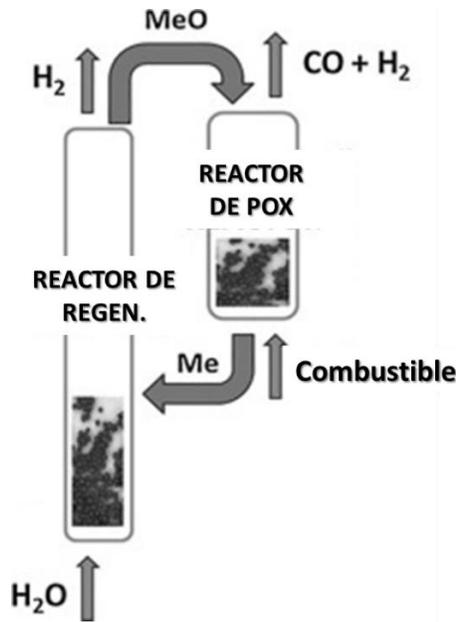


Figura 6. Esquema del proceso de POX-MeO.

2.4.1 Transportadores de Oxígeno

Como se ha mencionado anteriormente, los transportadores de oxígeno son sólidos que cumplen la función de transportar oxígeno hacia una reacción que lo requiera desde una fuente gaseosa de oxígeno, haciendo que no sea necesaria la interacción directa de la fuente de oxígeno y el destino del mismo.

Los transportadores de oxígeno son óxidos metálicos, ya sea sintéticos u obtenidos de minerales naturales. Para poder ser utilizados en los bucles químicos deben cumplir con lo siguiente [28]:

- 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.
- Deben contar con una buena disponibilidad y tener costos accesibles para que sean viables.
- Y deben cumplir con los criterios de seguridad ambiental y de salud.

Entre algunos ejemplos de transportadores de oxígeno encontrados en la literatura están las perovskitas, que reportan un gran rendimiento hacia syngas y manejan temperaturas que oscilan entre los 900-1200 °C, la fórmula general de estos compuestos es ABO_3 , donde A es un catión, regularmente La^+ y B es un metal de transición [39].

Otros transportadores de oxígeno son los que tienen como base el níquel, los cuales reportan una gran actividad catalítica y buenos rendimientos en ciclos cortos debido a que algunos son muy susceptibles a la sinterización, como los Ni-Cr- FeO_x [39]; los que tienen base hierro reportan un buen rendimiento hacia syngas pero manejan temperaturas que pueden superar los 1000 °C [40]; y los que tienen base cobre se han reportado con bajos rendimientos hacia syngas y poca resistencia mecánica, por lo que han sido hasta el momento de los menos convenientes [38].

3 JUSTIFICACIÓN

Una propuesta para la oxidación parcial de metano fue realizada por De los Ríos et. al [9, 30, 41] sugiere el uso de un catalizador de níquel y el tungstato de cobalto (CoWO_4) como el óxido metálico transportador de oxígeno en bucles químicos para la oxidación parcial del metano, ya que este material es muy estable a las pruebas cíclicas sometidas para la oxidación parcial del metano para la producción de syngas.

La estabilidad térmica a los ciclos que se somete el CoWO_4 se puede atribuir a su estructura cristalina, que evita que se presente la sinterización del material al formar una nueva estructura cristalina en cada ciclo cuando se regenera el óxido metálico con vapor de agua. Este es el fenómeno denominado como barrera sólida difusional reactiva [41] es esquematizado en la Figura 7 de una manera general basado en la estequiometría de la oxidación parcial del metano. Timoshenko, J. *et al.* (2015), mediante simulaciones computacionales, obtuvieron una serie de posibles nanopartículas cristalinas que puede ser capaz de formar el CoWO_4 [42].

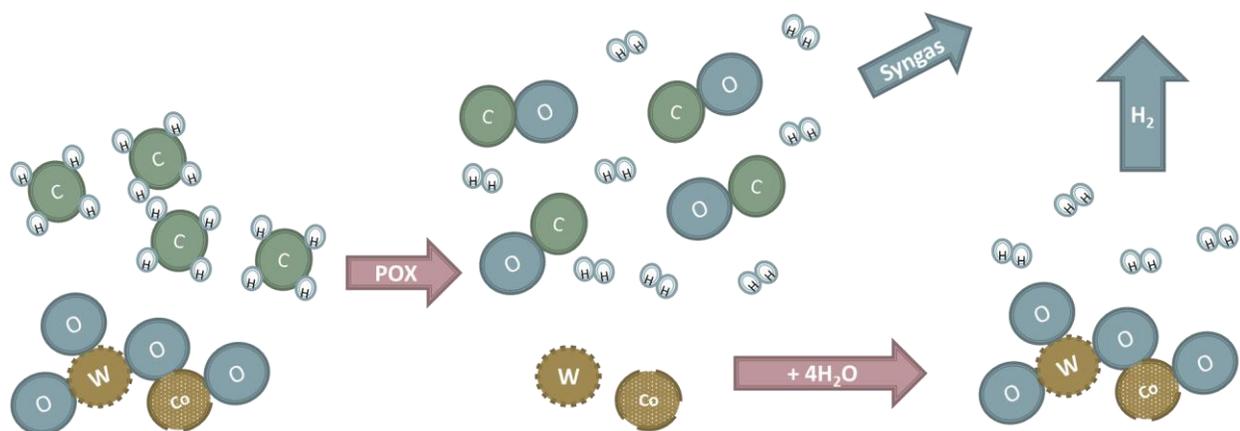


Figura 7. Esquema del fenómeno de barrera sólida difusional reactiva.

Las reacciones involucradas más probables en este proceso de reducción del metano y la reoxidación de los metales se presentan en la Tabla 3. La reacción POX-MeO (1) corresponde a la reacción de oxidación parcial del metano, que de lograrse completamente se obtiene una relación molar de H_2/CO mínima de 2; la reacción POX-MeO (2) es la oxidación completa del metano, la cual no es deseada en este caso para el proceso; y la reacción de Reoxidación (4) es en lo que concierne a la regeneración del $CoWO_4$.

Cabe señalar que regularmente en cualquier proceso de combustión de hidrocarburos se presenta la generación y deposición indeseable de carbón o coque, llegando a ser una de las razones por las que la reacción se vuelva más lenta o se detenga debido a la obstrucción del catalizador o el área de reacción del transportador de oxígeno [28]. Este fenómeno se puede observar en el proceso POX-MeO mediante la reacción de la descomposición del metano y la reacción de Boudard (reacciones de formación de carbón de Tabla 3). El modo de librarse de los posibles depósitos de carbón está en la gasificación del mismo en el reactor de regeneración del óxido metálico.

De esta manera, de la Tabla 3, las reacciones 1, 2 y 3 son las más probables en el reactor de reducción y las reacciones 4, 5 y 6 son las probables en el reactor de oxidación.

Tabla 3. Reacciones químicas en el proceso propuesto

REACCIÓN	ESTEQUIOMETRÍA DE LA REACCIÓN	$\Delta H_{298\text{ K}}$ (kJ)
POX-MeO (1)	$4\text{CH}_{4(g)} + \text{CoWO}_4 \rightarrow 8\text{H}_{2(g)} + 4\text{CO}_{(g)} + \text{Co} + \text{W}$	994.23
POX-MeO (2)	$\text{CH}_{4(g)} + \text{CoWO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{Co} + \text{W}$	335.44
Formación de carbón (3), (a)	(a) $\text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_{2(g)}$	74.60
Descomposición de metano y (b) reacción de Boudard	(b) $2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_{2(g)}$	-172.42
Reoxidación (4)	$4\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{Co} + \text{W} \rightarrow \text{CoWO}_4 + 4\text{H}_{2(g)}$	-170.69
Gasificación de carbón (5)	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)}$	131.28
Gasificación de carbón (6)	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)}$	90.15

Es debido a este sistema de reacciones en la oxidación parcial del metano donde se utiliza el CoWO_4 como transportador de oxígeno y sus potenciales rendimientos, que es de interés para la presente investigación poder simular el proceso y aportar un diseño innovador en el estudio de las simulaciones de procesos para producción de hidrógeno y gas de síntesis.

4 HIPÓTESIS Y OBJETIVO

4.1 HIPÓTESIS

La eficiencia térmica y el rendimiento hacia gas de síntesis obtenidos a condiciones óptimas a partir de la simulación de procesos de las reacciones cíclicas de reducción del CoWO_4 con CH_4 y re-oxidación de W y Co con H_2O , es igual o superior al proceso convencional de oxidación parcial de metano.

4.2 OBJETIVO

Simular, evaluar y optimizar un proceso para la producción de gas de síntesis usando CoWO_4 como transportador de oxígeno de forma cíclica, a partir de las herramientas de análisis termodinámicos y simulación de procesos.

4.2.1 *Objetivos Específicos*

- Realizar los análisis termodinámicos de cada reacción involucrada para comprobar la factibilidad de éstas y los posibles productos de reacción.
- Mediante la simulación de procesos, especificar y optimizar las condiciones y parámetros de operación para las operaciones necesarias.
- Comparar los resultados de eficiencia térmica y rendimientos hacia syngas de proceso obtenidos con lo reportado hasta la fecha en procesos de bucles químicos similares.

5 METODOLOGÍA

La investigación llevada a cabo se realizó siguiendo una metodología en cuatro principales etapas. La primera etapa radica en el análisis termodinámico de las reacciones involucradas, con el fin de conocer la viabilidad de las mismas; la segunda etapa es la propuesta de una modelación del proceso, tomando en cuenta las limitantes que puede conllevar la fase de los reactivos y productos; la tercera etapa es la simulación computacional del proceso, considerando los análisis termodinámicos para la optimización del modelo planteado; y finalmente, un balance energético para llevar a cabo un análisis Pinch en el simulador en las corrientes donde el gradiente de temperatura permita un intercambio de calor, esto para obtener el cálculo de la eficiencia térmica del proceso y comprobar que sea un proceso teóricamente factible.

5.1 Análisis Termodinámico

Para realizar un análisis termodinámico preliminar con las posibles reacciones, antes mostradas en la Tabla 3, se utilizó el programa computacional HSC Chemistry 6™. Este ayuda a establecer los posibles productos de reacción sólidos y gaseosos, determinar los rangos de temperatura a estudiar en ambos reactores y a determinar un rango de relaciones oxidante/combustible en el reactor de reducción.

Los resultados que se obtienen de este análisis termodinámico se esperan que muestren 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 [43].

5.2 Modelación de Procesos en Aspen Plus™

El diseño del modelo propuesto en esta investigación tiene como base el mismo principio de bucle químico de la conversión de metano. Que, además, es un modelo en el que se basan varios procesos diferentes a la generación de hidrógeno o gas de síntesis como se vio anteriormente, por ejemplo como lo es el diseño del sistema de reactores de craqueo catalítico fluido [44].

Para la modelación adecuada del proceso, es necesario cargar en el simulador todas las especies que son posibles de acuerdo al sistema tratado. Este simulador cuenta con una extensa base de datos en donde se encuentran las especies necesarias para el proceso. Además, cuenta con una variedad considerable de equipos para las distintas operaciones unitarias involucradas.

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). Este modelo de reactor es capaz de detectar si hay especies sólidas en el equilibrio y calcula la cantidad en la que se encuentren [45]. El sistema de reactor Gibbs puede calcular de manera eficiente el equilibrio químico en fases y sistemas de reacciones múltiples [37]. Para lograr esto se basa en encontrar una solución mediante un algoritmo que minimice la energía libre de Gibbs del sistema expresado en la siguiente ecuación:

$$\sum_{j=1}^{NS} \mu_j dN_j = 0.$$

Donde N_j y μ_j son el número de moles y el potencial químico de las especies involucradas, respectivamente. Una forma más desarrollada de esta misma expresión está dada de la siguiente manera:

$$\sum_{j=1}^{NS} g_j dN_j = \sum_{j=1}^{NS} \left[g_j^0 + RT \ln N_j - RT \ln N + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] dN_j = 0$$

Esta ecuación está igualada a cero debido a que este es el punto donde se encuentran las especies en equilibrio y es donde el modelo de reactores calcula las concentraciones correspondientes [46].

5.2.1 Modelación de Reactores de Lecho Fluidizado

Como se mencionó anteriormente en la sección de simulación de bucles químicos, en este tipo de procesos suelen emplearse reactores de lecho fluidizado en lugar de reactores de cama fija. Esto ya que los reactores de lecho fluidizado disminuyen considerablemente los efectos difusionales entre las especies sólidas y fluidas involucradas.

En el caso de la simulación de procesos, existe una gran cantidad de referencias en la literatura donde se ha utilizado el arreglo de un reactor Gibbs unido a un ciclón separador para representar la operación de lecho fluidizado [13, 47-49]. En este arreglo es posible incluir los datos experimentales de distribución de tamaño de partículas y del comportamiento del reactor de lecho fluidizado basado en el sistema 1D K-L propuesto por Kunii y Levenspiel [34]. Con esto se pueden llegar a obtener resultados más acertados a la realidad e incluso poder predecir los requerimientos de una alimentación adicional de transportador de oxígeno para ajustar las pérdidas que involucra el uso de este sistema.

5.3 Simulación del Proceso

Antes de realizar el modelo, las variables consideradas para la simulación del proceso fueron 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 MeO.

5.3.1 Esquema del Modelo Propuesto

El modelo propuesto mostrado en la Figura 8 está basado en el diseño de oxidación parcial del metano en bucle químico, mencionado anteriormente. Este modelo propuesto esquematiza el proceso de la oxidación parcial del metano y la regeneración del óxido metálico, además de una serie de intercambiadores de calor con el fin de mejorar la eficiencia térmica. Los reactores utilizados son RGibbs, los cuales se basan en alcanzar el equilibrio de las especies químicas mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. En el reactor de reducción, denominado POX-MEO, se lleva a cabo la oxidación parcial del metano en presencia del óxido metálico y en el reactor de oxidación, reactor REGEN, se lleva a cabo la regeneración del óxido metálico en presencia de vapor de agua. Se alimentan 4 kmol/h de metano en el primer reactor. 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 apunta a 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 [50].

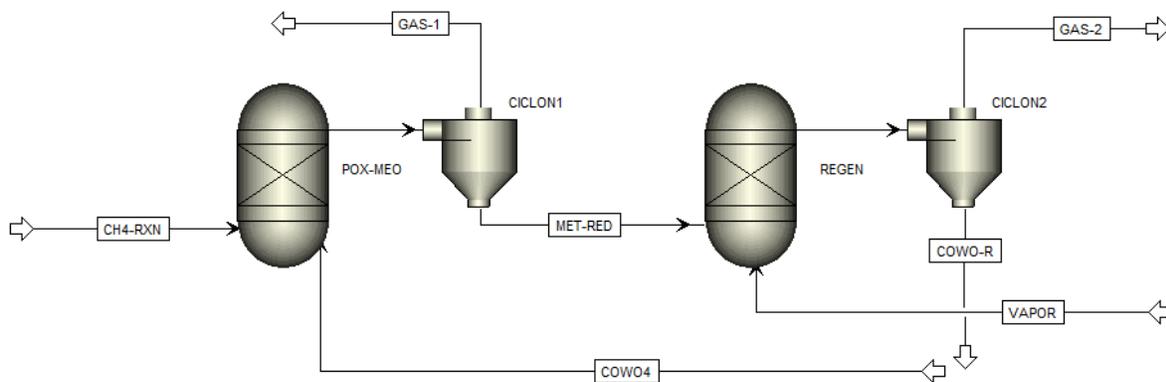


Figura 8. Esquema inicial de simulación POX-MeO propuesto.

Los ciclones a la salida de cada reactor (CICLON1 y CICLON2) separan los productos sólidos y gaseosos resultantes. En el caso de la primera separación, los sólidos resultantes esperados del reactor POX-MEO (cobalto, tungsteno y una pequeña fracción de carbón depositado) son dispuestos como reactivos para el segundo reactor mediante la corriente MET-RED y los gases separados (corriente GAS-1) constituye el gas de síntesis. En el reactor REGEN los productos sólidos que son separados por el segundo ciclón, la corriente COWO4-R, es básicamente tungstato de cobalto (CoWO_4), el cual se recircula al primer reactor (corriente COWO4), mientras que los gases separados (corriente GAS-2) constituyen el producto gaseoso conformado básicamente de hidrógeno y vapor de agua.

5.3.2 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. En esta ocasión las restricciones tomadas son las siguientes:

- Los gases involucrados en el proceso están a presión atmosférica.
- El proceso ocurre en estado estable y a condiciones isotérmicas.
- Las corrientes de entrada al sistema se encuentran a temperatura ambiente.

- La base de cálculo para la alimentación de CH_4 al reactor de reducción se hace tomando como base la estequiometría de la reacción POX-MeO.
- Las temperaturas de las corrientes de productos de los reactores están a la misma temperatura de operación de éstos.
- Evitar formación de depósitos de carbón.
- 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 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.

5.3.3 Optimización

La optimización del proceso se refiere a la modificación de variables del sistema para obtener las condiciones de entrada o salida deseadas [51]. En este caso se buscan las condiciones en las que el sistema alcanza su máximo rendimiento sin exceder en el gasto energético.

Para lograr encontrar las variables óptimas del proceso, se realizaron diversos análisis de sensibilidad, los cuales son una manera de analizar y predecir el comportamiento que efectúa el sistema ante cambios en variables de operación determinadas.

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. Esto último al aplicar un análisis Pinch con ayuda del simulador.

5.3.4 *Análisis de Sensibilidad*

El primer análisis tiene como objetivo encontrar el flujo mínimo necesario de alimentación de tungstato de cobalto para llevar a cabo la reacción con 4 kmol/hr de metano en el reactor POX-MEO. 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. El segundo análisis de sensibilidad, se lleva a cabo en el 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 cobalto y la producción adicional de una corriente gaseosa rica en hidrógeno.

5.3.5 *Análisis Pinch*

Los análisis Pinch se refieren a la implementación de diversos métodos obtenidos mediante el análisis de los requerimientos energéticos de algún proceso determinado con el fin de encontrar diseños controlables y económicamente óptimos [52]. Esto hace que el diseño del proceso obtenido comparado con el diseño inicial pueda obtener una reducción en costos capitales, reducción de costos energéticos, reducción de emisiones y obtener un mejoramiento en la operación y los rendimientos obtenidos.

En esta investigación el análisis Pinch se realiza mediante 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 los productos y los reactivos involucrados en el sistema.

5.4 Eficiencia Térmica

El rendimiento energético del sistema propuesto será evaluado mediante el cálculo de la eficiencia térmica [53]. 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 [29, 54].

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

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 esfuerzo mecánico y el calor requerido de los componentes “ i ”, respectivamente. Estos últimos refiriéndose, principalmente, a los esfuerzos mecánicos y requerimientos energéticos de los equipos involucrados en el proceso a evaluar. En esta ocasión, los esfuerzos 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:

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

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

5.5 Rendimiento del Proceso

Otra medida de comparación de los resultados que se obtienen de la simulación de procesos es mediante la medición del rendimiento del proceso hacia diversos productos de interés [55]. En este caso, se siguió la metodología de comparación de la relación molar H₂/Combustible y el cálculo del rendimiento hacia gas de síntesis con respecto a otros procesos de bucles químicos similares propuestos en la literatura.

Para realizar el cálculo del rendimiento hacia syngas (R_{syngas}) se usó la misma metodología realizada por de Souza, A. *et al.* (2010), de la siguiente manera:

$$R_{\text{syngas}} = \frac{R_{\text{H}_2} + R_{\text{CO}}}{2}$$

Donde R_{H₂} es el rendimiento del proceso hacia hidrógeno y R_{CO} es el rendimiento del proceso hacia monóxido de carbono, los dos compuestos de interés de un gas de síntesis. Estos rendimientos, a su vez, se calcularon mediante una relación entre lo producido realmente según la simulación de procesos y lo que teóricamente se esperaría de una conversión total.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto se resumen en los obtenidos en los análisis termodinámicos de las reacciones involucradas, los resultados de la simulación del proceso y los resultados que ayudan a determinar la eficiencia térmica del producto final.

6.1 Análisis Termodinámico

El análisis termodinámico del sistema se realizó en dos etapas. La primera fue realizada en el software HSC Chemistry 6™ según las reacciones de cada reactor involucrado y donde se obtuvieron gráficos del cambio en la energía libre de Gibbs en función a la temperatura (Figura 9). Y la segunda etapa fue una validación del primer análisis termodinámico mediante el simulador Aspen Plus V8.8™, en el cual los resultados obtenidos consideran el equilibrio de las especies involucradas según la minimización de la energía libre de Gibbs y los resultados se expresaron en gráficos de la concentración de estas especies en función a la variación en la temperatura (Figura 10).

En el primer reactor, según los resultados del primer análisis mostrado en Figura 9 (a), indican que la reacción de oxidación parcial del metano con el CoWO_4 sólo se lleva a cabo de manera espontánea a temperaturas mayores a $625\text{ }^\circ\text{C}$. 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. Por otro lado, en este mismo análisis, pero para el reactor de regeneración mostrado en la Figura 9 (b), 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 $600\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo que es evidente que, en el reactor de oxidación POX-MEO, sólo es posible regenerar el óxido metálico y no gasificar los posibles restos de carbón depositado

provenientes del primer reactor, lo cual sólo es posible a temperaturas mayores a 615 °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 debido a esto que se han tenido que buscar las condiciones en el reactor POX-MEO para que no se permitiera la generación de depósitos de carbón que pudieran pasar al reactor REGEN.

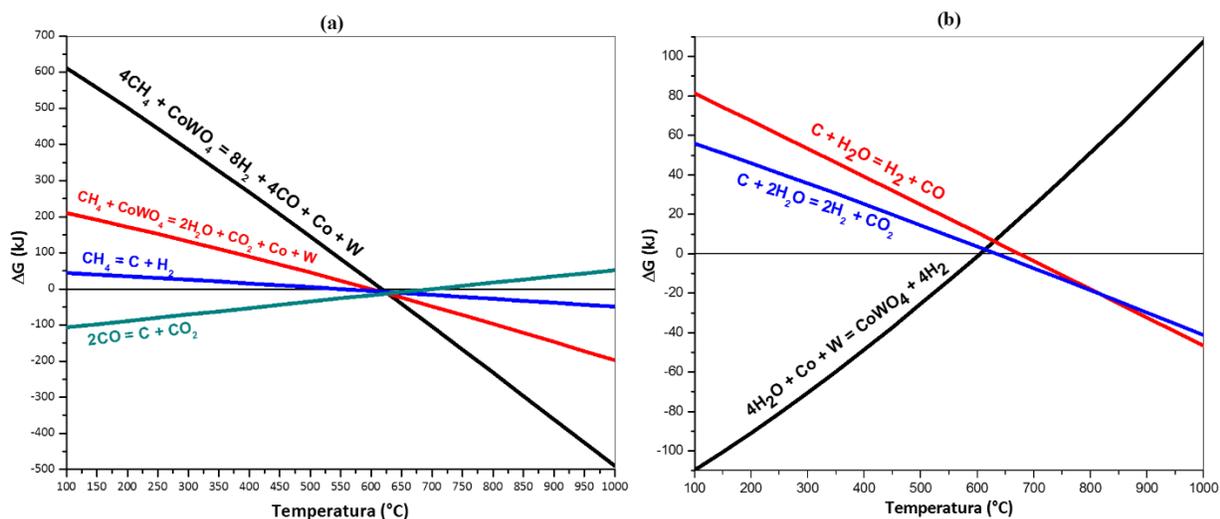


Figura 9. Análisis termodinámicos del reactor POX-MEO (a) y el reactor REGEN (b).

En el segundo análisis termodinámico realizado en el simulador de procesos, se consideró únicamente el reactor POX-MEO con un radio de alimentación molar $\text{CH}_4:\text{CoWO}_4$ de 4:1, según la estequiometría de la oxidación parcial, y se utilizó el reactor RGibbs. Sólo se realizó el análisis termodinámico de este reactor debido a que el reactor REGEN es dependiente de los productos del primero.

Los resultados de este análisis revelan que a mayores temperaturas hay una mayor formación de H_2 y CO en el gas de síntesis producido, y siempre mantiene una relación molar H_2/CO superior o igual a 2, mostrado en la Figura 10 (a). Pero, por otro lado, en los productos sólidos

de este mismo reactor mostrados en la Figura 10 (b), es posible observar que para evitar la formación de depósitos de carbón es necesario elevar la temperatura a más de 950 °C. Estas condiciones implican que no se regenere el óxido metálico y significan un mayor gasto energético. Para solucionar esto y disminuir la temperatura de operación en este reactor, basándose en el principio de Le Châtelier, se considera la adición de una cantidad superior de CoWO_4 a la relación estequiométrica para promover las reacciones de oxidación parcial del metano y evitar la de formación de carbón. Esto significa que, al haber más reactivo para las reacciones de oxidación parcial del metano, el sistema tenderá al equilibrio de estas reacciones en las que se involucra el CoWO_4 . Esto modifica la relación de alimentación de $\text{CH}_4/\text{CoWO}_4$ al reactor POX-MEO, la cual es determinada en el primer análisis de sensibilidad.

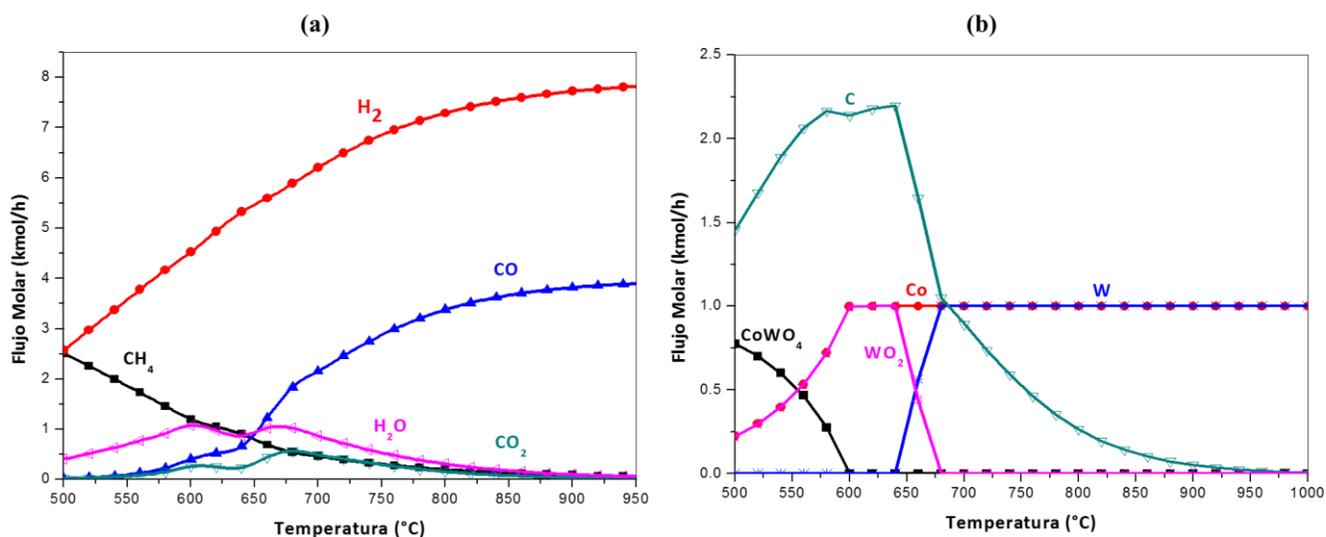


Figura 10. Análisis termodinámico del reactor POX-MEO, especies gaseosas (a) y especies sólidas (b).

6.2 Simulación del Proceso

La simulación del proceso se llevó a cabo en dos etapas. De la primera etapa se obtuvieron los parámetros óptimos para la operación de cada equipo involucrado en la simulación mediante los análisis de sensibilidad, los cuales a su vez se basaron en los resultados obtenidos en los análisis termodinámicos previos. Y 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.

6.2.1 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 CoWO_4 al reactor POX-MEO, tomando como base de cálculo una hora de operación del proceso y 4 kmol de alimentación de metano. De este análisis se obtuvo la superficie de respuesta de la concentración de carbón depositado, mostrado en la Figura 11, que indica en qué zonas de operación se puede evitar la formación de carbón depositado, esto es, las condiciones en las que podría operarse el reactor POX-MEO sin que se produzcan depósitos de carbón. Por ejemplo, a temperaturas superiores a los 700 °C y con flujos molares de CoWO_4 superiores a 1.4 kmol, es termodinámicamente improbable la formación de depósitos de carbón.

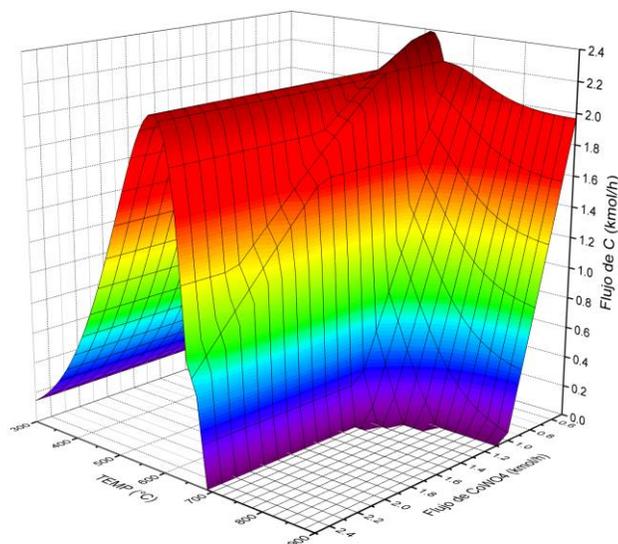


Figura 11. Superficie de respuesta de generación molar de depósitos de carbón en reactor POX-MEO.

De los datos para evitar la formación de depósitos de carbón podrían seleccionarse una temperatura de 700 °C y un flujo de CoWO₄ superiores a 1.4 kmol/h para el reactor de reducción. Sin embargo, el mismo análisis de sensibilidad muestra, en las Figuras 12 y 13, que es posible obtener una mayor producción de H₂ y mantener una relación molar H₂/CO superior a 2 a temperaturas superiores a 700 °C y a flujos de CoWO₄ más bajos sin llegar a la formación de carbón depositado. Además, en la Figura 14 se puede observar que la conversión del metano hacia syngas en el reactor de reducción es mayor a temperaturas superiores a 750 °C y flujos de CoWO₄ inferiores a 1.4 kmol. Por lo que estas fueron las condiciones óptimas seleccionadas para la operación del reactor de reducción, alcanzando una conversión teórica del metano de 97.5%. Los gráficos de los demás productos involucrados en el reactor POX-MEO pueden consultarse en el Apéndice II, donde se puede observar la presencia de WO₂ en flujos elevados de CoWO₄ y a bajas temperaturas debido principalmente a que el CoWO₄ no reacciona por completo en esas condiciones.

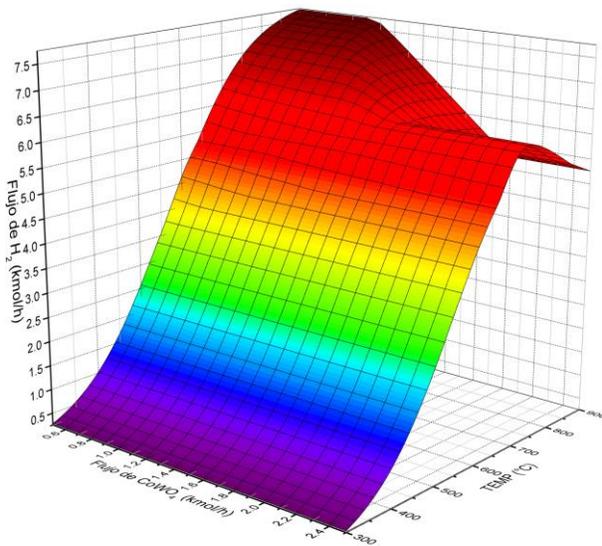


Figura 12. Superficie de respuesta de formación de hidrógeno en reactor POX-MEO.

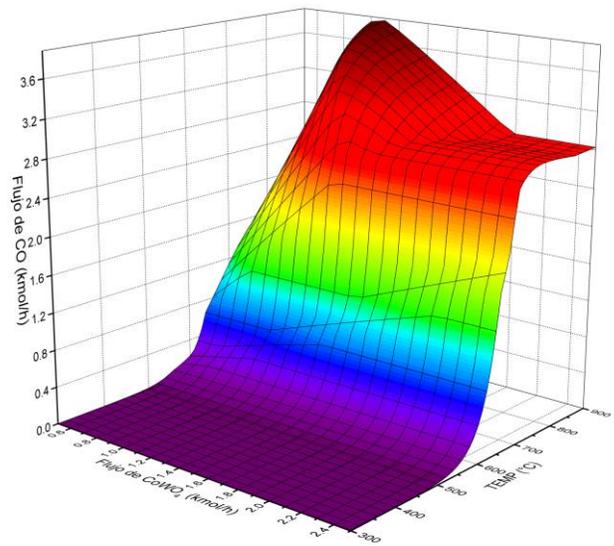


Figura 13. Superficie de respuesta de formación de CO en reactor POX-MEO.

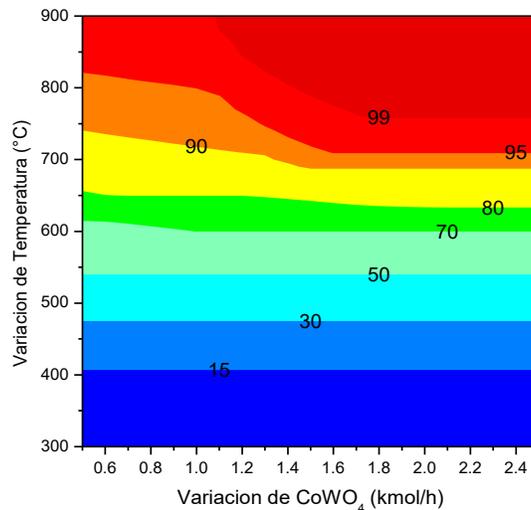


Figura 14. Gráfica de contorno del porcentaje de conversión de metano.

En lo que respecta a la selección de las condiciones de operación del reactor de oxidación, la Figura 15 muestra el comportamiento de la regeneración del transportador de oxígeno y en la Figura 16 se puede observar la generación de H_2 , ambos gráficos en función de las variaciones en la temperatura y el flujo de vapor de agua alimentado.

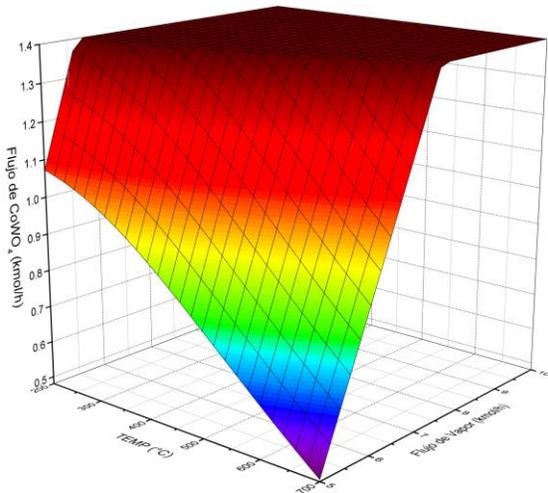


Figura 15. Superficie de respuesta de regeneración de CoWO_4 en reactor REGEN.

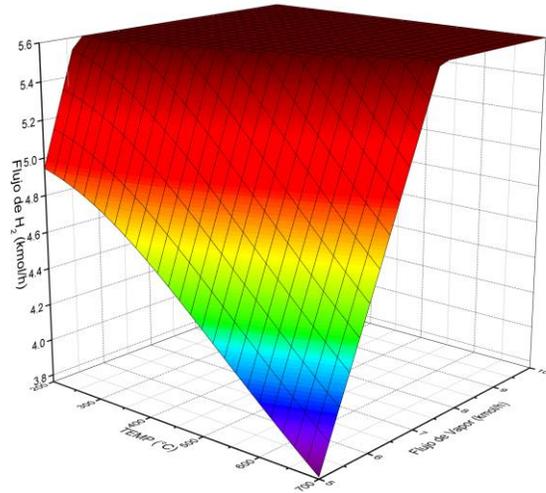


Figura 16. Superficie de respuesta de generación de H_2 en reactor REGEN

En estos últimos resultados se puede observar que la regeneración del óxido metálico puede ser posible a bajas temperaturas, relativamente, y además una generación máxima de H_2 de 5.6 kmol. Sin embargo, para favorecer la velocidad de la cinética de reacción es conveniente utilizar temperaturas superiores a los 500 °C [9]. Esta condición permite que el gradiente de temperaturas entre los dos reactores no sea tan grande. Así, las condiciones óptimas de operación seleccionadas para el segundo reactor fueron de 500 °C y un flujo molar de vapor de agua de 6.6 kmol/h. Los gráficos de los demás productos involucrados en el reactor REGEN pueden consultarse en el Apéndice III.

6.2.2 Balances de Masa y Energía

En la Figura 17 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 adicionaron al modelo dos quemadores de metano (BURNER1 y BURNER2) y dos intercambiadores de calor, HEATX1 y HEATX2. Estos últimos dos se emplean, respectivamente, para el precalentamiento del metano de alimentación (corriente CH_4) usando el gas proveniente del primer reactor

(corriente GAS-1) y para la generación del vapor de agua de alimentación del reactor REGEN (corriente VAPOR) usando el calor del producto gaseoso (corriente GAS-2) generado en este mismo reactor.

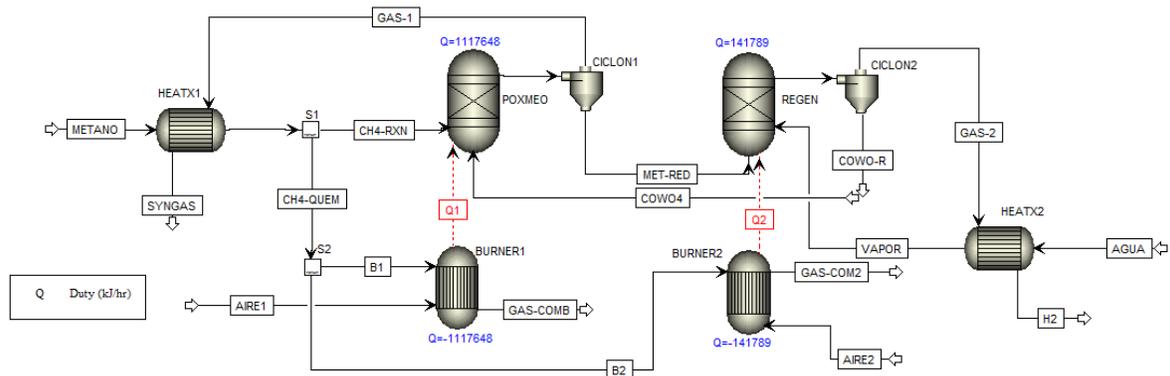


Figura 17. Modelo final de simulación propuesta.

El metano que se alimenta a los quemadores BURNER1 y BURNER2 es proveniente de la misma fuente de gas natural que se usa para el proceso (corriente METANO), incluso también es precalentado antes de entrar a los quemadores para aumentar la eficiencia energética. El primer separador de la corriente precalentada de metano (S1) la divide en dos corrientes, una que es la alimentación hacia el reactor POX-MEO de 4 kmol en una base de cálculo de 1 hora de operación (CH4-RXN) y otra corriente (CH4-BURN) que, posteriormente, se vuelve a dividir (S2) para alimentar el combustible necesario a cada uno de los quemadores requeridos para la generación del calor requerido por los reactores (corrientes B1 y B2). De esta manera, para alcanzar una temperatura aproximada de 750 °C en el reactor POX-MEO es necesaria una generación de calor en el quemador BURNER1 de 1,117.65 MJ (Q1) y para alcanzar la temperatura aproximada de 500 °C en el reactor REGEN es necesaria una generación de calor en el quemador BURNER2 de 141.79 MJ (Q2).

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 5. En el Apéndice IV se pueden apreciar los resultados de todas las corrientes del proceso. Dichos resultados muestran la producción exitosa de syngas en el primer reactor, con aproximadamente un 97% de conversión del metano y una recuperación total del transportador de oxígeno en el segundo reactor, lo que lleva a una producción directa de hidrógeno.

En el producto gaseoso del reactor POX-MEO (corriente GAS-1) pueden observarse como impurezas fracciones de 0.01 del metano original que no reaccionó, 0.09 de vapor de agua y 0.06 de dióxido de carbono. Y por otro lado, en esta misma corriente, el gas de síntesis de interés tiene una relación molar H_2/CO de 2.08, con lo que cumple con la relación que se ha reportado con anterioridad incluyendo las impurezas, además de que esta relación es adecuada para los procesos de gas a líquido (GTL) [30, 39].

Tabla 5. Resultados de la simulación.

Corriente	CH4	CH4-PREH	CH4-QUEM	CH4-RXN	COWO4	GAS-1	SYN-GAS	MET-RED	VAPOR	COWO4-R	GAS-2	AGUA	H2
Temperatura (°C)	25.0	625.6	625.6	625.6	501.9	752.4	302.4	752.4	102.4	501.9	501.9	25.0	186.9
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	1.00
Flujo molar (kmol/hr)	5.51	5.51	1.51	4.00	1.40	11.75	11.75	2.80	6.60	1.40	6.60	6.60	4.51
H ₂	-	-	-	-	-	6.68	6.68	-	-	-	5.60	-	5.60
CO	-	-	-	-	-	3.21	3.21	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	-	0.67	0.67	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	1.06	1.06	-	6.60	-	1.00	6.60	1.00
CH ₄	5.51	5.51	1.51	4.00	-	0.13	0.13	-	-	-	-	-	-
COWO ₄	-	-	-	-	1.40	-	-	-	-	1.40	-	-	-
Cobalto	-	-	-	-	-	-	-	1.40	-	-	-	-	-
Tungsteno	-	-	-	-	-	-	-	1.40	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Las temperaturas de operación planteadas mediante los análisis de sensibilidad de 750 °C para el reactor POX-MEO y 500 °C para el reactor REGEN, se modificaron ligeramente a 752.6 °C y 501.9 °C respectivamente. Esto debido a los ajustes realizados para determinar los flujos de combustible para los quemadores y por el arreglo de intercambiadores de calor adicionado. Aun así, la temperatura obtenida para el reactor POX-MEO es relativamente más baja que las reportadas con otros materiales como acarreadores 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 [39], lo que podría significar ahorros energéticos significativos.

Los productos sólidos obtenidos en el reactor POX-MEO (corriente MET-RED), constan de una relación 1:1 de cobalto y tungsteno debido a la reducción del óxido metálico, y son estos productos los que ingresan como reactivos hacia el reactor REGEN junto con una corriente de vapor de agua de 6.6 kmol (corriente VAPOR) para la posterior regeneración del óxido metálico.

En el caso de los resultados obtenidos del reactor REGEN, el producto sólido (corriente COWO4-R) solamente consta de tungstato de cobalto, que señala la recuperación completa del acarreador de oxígeno original de 1.4 kmol para una posterior recirculación al reactor POX-MEO y así cerrar el ciclo. Y en el caso de los productos gaseosos (corriente GAS-2) se observa que se produce un gas con un flujo de 5.6 kmol de hidrógeno y 1.0 kmol 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.

Al comparar en base seca la corriente gaseosa generada en el primer reactor (63% de H₂, 30% de CO, 6% de CO₂, y 1% de CH₄) con el gas proveniente de un proceso típico de

reformación con vapor (aproximadamente 75% de H₂, 12% de CO, 6% de CO₂, y 7% de CH₄) [56], es decir, POX-MeO y SMR respectivamente, se puede observar que la relación molar del syngas para los distintos métodos es notablemente distinta. Y que a pesar de que la fracción molar de H₂ obtenida en el gas de síntesis del proceso POX-MeO sea menor que en el SMR, se tiene una mayor conversión del metano, un syngas con menos impurezas, con fracciones similares reportadas en otras investigaciones y una corriente adicional de H₂ en el reactor de regeneración. Cabe mencionar que de tomarse en cuenta esta corriente adicional de H₂ producida, la relación molar de H₂/CO neta del gas generado por todo el sistema aumenta de 2.08 a 3.83 y la fracción en base seca queda más parecida a la fracción del SMR (75% de H₂, 20% de CO, 4% de CO₂, y 1% de CH₄).

6.3 Eficiencia térmica

Al término de la simulación del proceso, 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. En el Apéndice V se pueden observar a detalle los cálculos de la eficiencia térmica del proceso.

La eficiencia térmica teórica del proceso varía entre un 86.7 y 92.4%. Esto representa una gran eficiencia 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 6.

Tabla 6. Comparación de eficiencia térmica con otros procesos.

Proceso de Producción	η_{th}
SMR ^[8]	70-85%
ATR ^[8]	60-75%
Gasificación de Biomasa ^[1, 8]	35-65%
POX ^[8]	60-75%
POX-MeO (CoWO ₄)	87-92%

De los procesos de bucles químicos que se compararon, el que cuenta con una mayor eficiencia térmica es el SMR, que varía de un 75 – 80%. Esto es claramente una de las razones por la cual es el proceso más utilizado para la producción de gas de síntesis actualmente [8, 57]. En comparación directa del proceso SMR con la propuesta del proceso planteado en esta investigación, POX-MeO (CoWO₄), la eficiencia del proceso POX-MeO es de 2 a 22% superior, 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.

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

Y finalmente 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 utiliza materias primas renovables para la producción de gas de síntesis [1, 16, 58].

De esta comparación, se puede observar que el proceso planteado en esta investigación tiene la mayor eficiencia térmica. Sin embargo, esta eficiencia aún no considera las posibles pérdidas energéticas por esfuerzos mecánicos ni de difusión de calor al entorno al no ser aún un proceso establecido.

6.4 Rendimiento del Proceso

De acuerdo a los resultados del balance de masa final del sistema, se calculó el rendimiento teórico del proceso hacia gas de síntesis (R_{syngas}) de acuerdo al procedimiento antes descrito. Este rendimiento obtenido se comparó con otros rendimientos y relaciones molares de H_2 /combustible y H_2 /CO de otros procesos de bucles químicos ya establecidos y reportados en la literatura, comparación mostrada en la Tabla 7.

La comparación muestra que el sistema planteado en esta investigación puede resultar teóricamente más viable que otros procesos, con un 89.6% de R_{syngas} , una relación molar de H_2 producido por combustible de alimentación de 3.07 y una relación molar H_2 /CO que oscila entre 2.0 – 3.8.

Tabla 7. Comparación de rendimientos con otros procesos

Proceso de Producción	Relación Molar H_2/Combustible	R_{syngas} (%)	Relación Molar H_2/CO
Gasificación de Biomasa ^[58]	1.60	76.7	-
ATR de Metano ^[55]	2.91	61.0	1.6 – 2.6
POX Catalítica de Metano ^[24]	-	82.0	1.6 – 2.0
SMR ^[7]	1.47	86.7	3.0 – 5.0
POX-MeO (CoWO ₄)	3.07	89.6	2.0 – 3.8

Más detalladamente, esta alternativa propuesta en comparación al proceso SMR reportado por Sunny *et al.*, produce hasta 2 veces más H_2 por cada mol de CH_4 de alimentación debido a que en el proceso propuesto se produce una corriente adicional de H_2 en la regeneración del $CoWO_4$ con vapor de agua. En comparación a la POX catalítica de metano con captura de CO_2 propuesta por Makarshin *et al.*, ha resultado ser más conveniente con casi un 8% más de rendimiento hacia gas de síntesis y con una relación molar H_2/CO hasta 2.3 veces mayor, esta última comparativa puede ser debida a que en el proceso que se reporta en la literatura cuenta con la captura de compuestos de carbono como CO_2 .

La relación molar de $H_2/Combustible$ que más se asemeja al proceso propuesto, es el ATR que reporta de Souza *et al.*, con sólo 0.16 de diferencia, debido a que en el proceso reportado en la literatura se obtienen grandes conversiones del metano empleado. Y finalmente, como en el caso de la comparación en las eficiencias térmicas, el proceso con menores valores en los parámetros comparados es la gasificación de Biomasa. Este proceso, como se mencionó anteriormente, es utilizado principalmente debido a que requiere de materias primas renovables para la producción de gas de síntesis [1, 16, 58].

7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

La eficiencia térmica y el rendimiento obtenidos a condiciones óptimas para la producción de gas de síntesis a partir de la simulación de procesos de las reacciones cíclicas de reducción del CoWO_4 con CH_4 y la re-oxidación de W y Co con H_2O , es superior al proceso convencional de oxidación parcial de metano (casi un 8% más de rendimiento hacia gas de síntesis y con una relación molar H_2/CO hasta 2.3 veces mayor).

A partir del diseño y especificación del proceso se optimizaron los parámetros de operación, los cuales fueron:

- En el reactor POXMEO, con una alimentación de 4 kmol de CH_4 y 1.4 kmol de CoWO_4 a 752°C , se obtiene una conversión del 97% del metano sin formación de coque. Obteniendo por hora 6.68 kmol H_2 , 3.20 kmol CO , 1.4 kmol Co y 1.4 kmol W. Se obtuvo una corriente de syngas de 11.74 kmol con una relación molar H_2/CO de 2.08 del reactor POXMEO.
- En el reactor REGEN, con los productos sólidos del reactor POXMEO y un flujo de vapor de 6.6 kmol, logran que se obtenga una corriente de H_2 (5.6 kmol) libre de carbono a 502°C .

Se comprobó la factibilidad termodinámica del proceso para la producción de syngas, con una total regeneración del CoWO_4 y una corriente de H_2 puro.

La eficiencia térmica obtenida para la producción de gas de síntesis a partir de la simulación del proceso planteado es teóricamente superior al proceso convencional de oxidación parcial de metano. Con una eficiencia térmica que varía del 86 - 92%.

El rendimiento teórico hacia gas de síntesis determinado, ha sido considerablemente más elevado que los rendimientos de los procesos consultados de bucles químicos.

Con todo lo anteriormente planteado, se propone que el proceso propuesto puede ser considerado como una buena alternativa para la producción de syngas.

7.2 Recomendaciones a Futuro

Pese a todo, a las condiciones cíclicas que se sugiere operar el proceso en este estudio, el comportamiento experimental del tungstato de cobalto no ha sido probado hasta ahora. Por esto se sugiere como trabajo a futuro realizar las pruebas correspondientes para determinar la eficiencia térmica y el rendimiento reales.

Para fines del diseño y simulación de una potencial planta piloto, es necesaria la determinación experimental de distribución de partícula. Esto involucrando los cálculos de ingeniería de detalle de cada operación unitaria del proceso.

Y finalmente, con los datos obtenidos se sugiere realizar un análisis de ciclo de vida del proceso para determinar, entre varios factores, su impacto ambiental.

REFERENCIAS

1. Dincer, I. and C. Acar, *Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(34): p. 11094-11111.
2. Asdrubali, F., et al., *Life cycle assessment of electricity production from renewable energies: Review and results harmonization*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **42**: p. 1113-1122.
3. Wang, Y., et al., *Hydrogen formation from methane rich combustion under high pressure and high temperature conditions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017.
4. Bilgili, F., et al., *How did the US economy react to shale gas production revolution? An advanced time series approach*. Energy, 2016. **116**: p. 963-977.
5. International-Energy-Agency, *World Energy Outlook 2016 - Executive Summary - Spanish version*, I.E.A. Publications, Editor. 2016: Paris, France.
6. Wang, J., D. Ryan, and E.J. Anthony, *Reducing the greenhouse gas footprint of shale gas*. Energy Policy, 2011. **39**(12): p. 8196-8199.
7. Sunny, A., P.A. Solomon, and K. Aparna, *Syngas production from regasified liquefied natural gas and its simulation using Aspen HYSYS*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016. **30**: p. 176-181.
8. Holladay, J.D., et al., *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis Today, 2009. **139**(4): p. 244-260.
9. De Los Ríos, T., et al., *Synthesis, characterization and stability performance of CoWO₄ as an oxygen carrier under redox cycles towards syngas production*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2007. **5**(1).

10. Collins-Martinez, V., et al., *Absorption enhanced reforming of light alcohols (methanol and ethanol) for the production of hydrogen: Thermodynamic modeling*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(28): p. 12539-12553.
11. da Silva Veras, T., et al., *Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(4): p. 2018-2033.
12. Diquima, U.P.d.M., *Hidrógeno, gas de síntesis y derivados*, in *Tecnología Química Industrial*, UPM, Editor. 2007: Madrid, España.
13. Antzara, A., et al., *Thermodynamic analysis of hydrogen production via chemical looping steam methane reforming coupled with in situ CO₂ capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **32**: p. 115-128.
14. Bang, Y., et al., *Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni/Al₂O₃ catalyst prepared by an EDTA-assisted impregnation method*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **180**: p. 179-188.
15. Martinez-Gomez, J., et al., *Optimization of the production of syngas from shale gas with economic and safety considerations*. Applied Thermal Engineering, 2017. **110**: p. 678-685.
16. Çelik, D. and M. Yıldız, *Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017.
17. Acar, C. and I. Dincer, *Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(1): p. 1-12.
18. Wilhelm, D.J., et al., *Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook*. Fuel Processing Technology, 2001. **71**(1-3): p. 139-148.

19. Vázquez, M.S., et al., *Synthesis gas production through redox cycles of bimetallic oxides and methane*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2009. **12**: p. 029-034.
20. Haarlemmer, G. and T. Bensabath, *Comprehensive Fischer–Tropsch reactor model with non-ideal plug flow and detailed reaction kinetics*. Computers & Chemical Engineering, 2016. **84**: p. 281-289.
21. Rytter, E., et al., *Process concepts to produce syngas for Fischer–Tropsch fuels by solar thermochemical splitting of water and/or CO₂*. Fuel Processing Technology, 2016. **145**: p. 1-8.
22. Wang, Z., et al., *Effect of Steam During Fischer–Tropsch Synthesis Using Biomass-Derived Syngas*. Catalysis Letters, 2017. **147**(1): p. 62-70.
23. Jansen, D., et al., *Pre-combustion CO₂ capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015. **40**: p. 167-187.
24. Makarshin, L.L., et al., *Syngas production by partial oxidation of methane in a microchannel reactor over a Ni–Pt/La_{0.2}Zr_{0.4}Ce_{0.4}O_x catalyst*. Fuel Processing Technology, 2015. **131**: p. 21-28.
25. Voldsund, M., K. Jordal, and R. Anantharaman, *Hydrogen production with CO₂ capture*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(9): p. 4969-4992.
26. Shokrollahi Yancheshmeh, M., H.R. Radfarnia, and M.C. Iliuta, *High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process*. Chemical Engineering Journal, 2016. **283**: p. 420-444.
27. Jeong, H.J., et al., *Investigation on co-gasification of coal and biomass in Shell gasifier by using a validated gasification model*. Fuel, 2017. **196**: p. 371-377.

28. De los Ríos Castillo, T., *Óxidos Metálicos Mixtos como Portadores de Oxígeno para Procesos REDOX a partir de Metano* in *Química de Materiales*. 2010, CIMAV: Chihuahua, México. p. 19, 21, 71, 121.
29. Khila, Z., et al., *Thermo-environmental life cycle assessment of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol*. *Energy for Sustainable Development*, 2017. **37**: p. 66-78.
30. De los Ríos Castillo, T., et al., *Global kinetic evaluation during the reduction of CoWO₄ with methane for the production of hydrogen*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(28): p. 12519-12526.
31. Li, K., H. Wang, and Y. Wei, *Syngas Generation from Methane Using a Chemical-Looping Concept: A Review of Oxygen Carriers*. *Journal of Chemistry*, 2013. **2013**: p. 1-8.
32. Mattisson, T., A. Lyngfelt, and H. Leion, *Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009. **3**(1): p. 11-19.
33. Ströhle, J., et al., *Simulation of the Carbonate Looping Process for Post-Combustion CO₂Capture from a Coal-Fired Power Plant*. *Chemical Engineering & Technology*, 2009. **32**(3): p. 435-442.
34. Kunii, D. and O. Levenspiel, *The K-L reactor model for circulating fluidized beds*. *Chemical Engineering Science*, 2000. **55**(20): p. 4563-4570.
35. Li, F., et al., *Syngas chemical looping gasification process: Bench-scale studies and reactor simulations*. *AIChE Journal*, 2010. **56**(8): p. 2186-2199.

36. Wang, K., et al., *Simulation and energy consumption analysis of chemical looping air separation system on Aspen Plus*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016. **124**(3): p. 1555-1560.
37. Sandler, S.I., *Using Aspen Plus in thermodynamics instruction: a step-by-step guide*. 2015: John Wiley & Sons.
38. Protasova, L. and F. Snijkers, *Recent developments in oxygen carrier materials for hydrogen production via chemical looping processes*. Fuel, 2016. **181**: p. 75-93.
39. Tang, M., L. Xu, and M. Fan, *Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review*. Applied Energy, 2015. **151**: p. 143-156.
40. Adanez, J., et al., *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(2): p. 215-282.
41. De Los Ríos-Castillo, T., et al., *Study of CoWO₄ as an Oxygen Carrier for the Production of Hydrogen from Methane*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2009. **12**(1): p. 55-61.
42. Timoshenko, J., et al., *Local structure of nanosized tungstates revealed by evolutionary algorithm*. physica status solidi (a), 2015. **212**(2): p. 265-273.
43. Zheng, Q., et al., *Part I: A Comparative Thermal Aging Study on the Regenerability of Rh/Al₂O₃ and Rh/CexOy-ZrO₂ as Model Catalysts for Automotive Three Way Catalysts*. Catalysts, 2015. **5**(4): p. 1770-1796.
44. Vogt, E. and B. Weckhuysen, *Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(20): p. 7342-7370.

45. Rao, S.R., *Biomass to ethanol: Process simulation, validation and sensitivity analysis of a gasifier and a bioreactor*. 2005, Oklahoma State University.
46. Demidov, D.V., I.V. Mishin, and M.N. Mikhailov, *Gibbs free energy minimization as a way to optimize the combined steam and carbon dioxide reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(10): p. 5941-5950.
47. Meng, W.X., et al., *Process simulation of multi-stage chemical-looping combustion using Aspen Plus*. Energy, 2015. **90**: p. 1869-1877.
48. Mehrpooya, M., et al., *Design of an integrated process for simultaneous chemical looping hydrogen production and electricity generation with CO₂ capture*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(12): p. 8486-8496.
49. Zhou, L., Z. Zhang, and R.K. Agarwal, *Simulation and validation of chemical-looping combustion using ASPEN plus*. International Journal of Energy and Environment, 2014. **5**(1): p. 53-59.
50. Mathias, P.M., *A versatile phase equilibrium equation of state*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1983. **22**(3): p. 385-391.
51. Malhotra, R., N. Singh, and Y. Singh, *Genetic algorithms: Concepts, design for optimization of process controllers*. Computer and Information Science, 2011. **4**(2): p. 39.
52. Goswami, D.Y. and F. Kreith, *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*. 2007: CRC Press.
53. Abbott, M.M., J.M. Smith, and H.C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, Boston, 2001: p. 619-626.

54. Hajjaji, N., et al., *Life cycle assessment of hydrogen production from biogas reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(14): p. 6064-6075.
55. de Souza, A.E.Á.M., et al., *Catalytic activity evaluation for hydrogen production via autothermal reforming of methane*. Catalysis Today, 2010. **149**(3-4): p. 413-417.
56. Gupta, R.B., *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, ed. T.F. Group. 2009, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300: CRC Press.
57. LeValley, T.L., 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, 2015. **90**, **Part 1**: p. 748-758.
58. Gopaul, S.G., A. Dutta, and R. Clemmer, *Chemical looping gasification for hydrogen production: A comparison of two unique processes simulated using ASPEN Plus*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(11): p. 5804-5817.

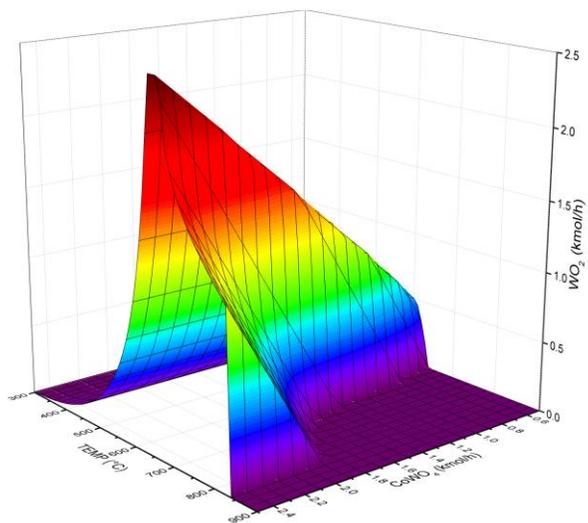
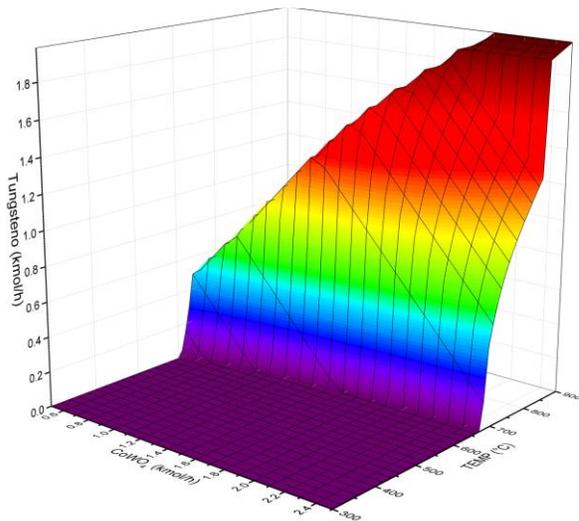
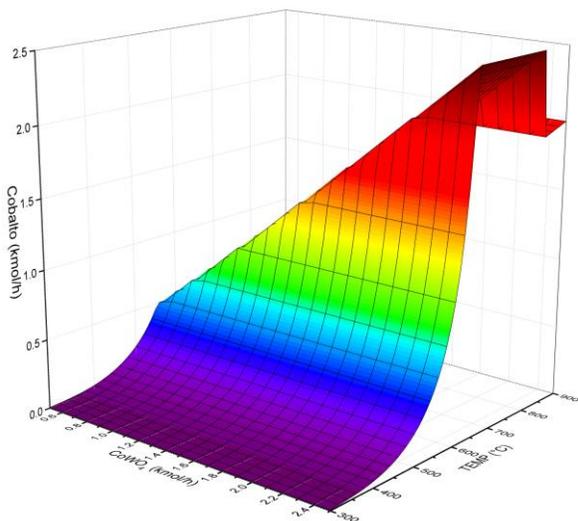
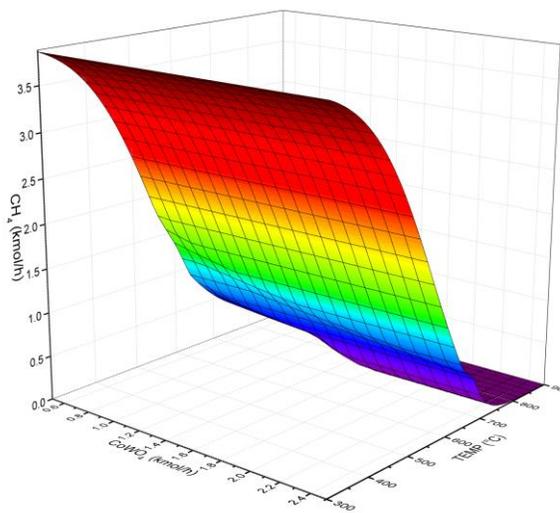
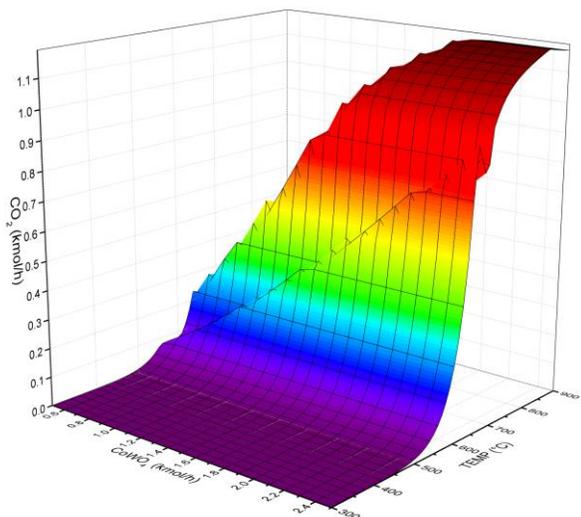
APÉNDICES

Apéndice I. 10 países con recursos de gas de esquisto técnicamente recuperables.

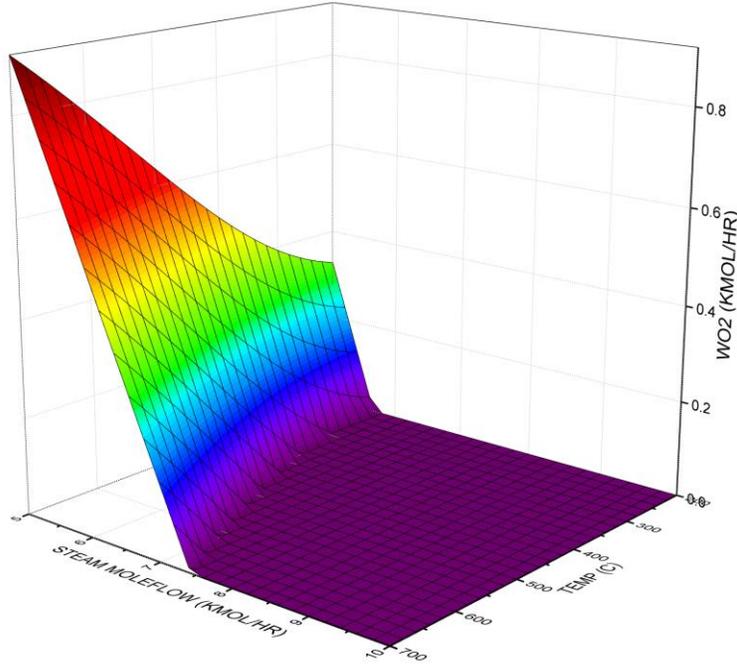
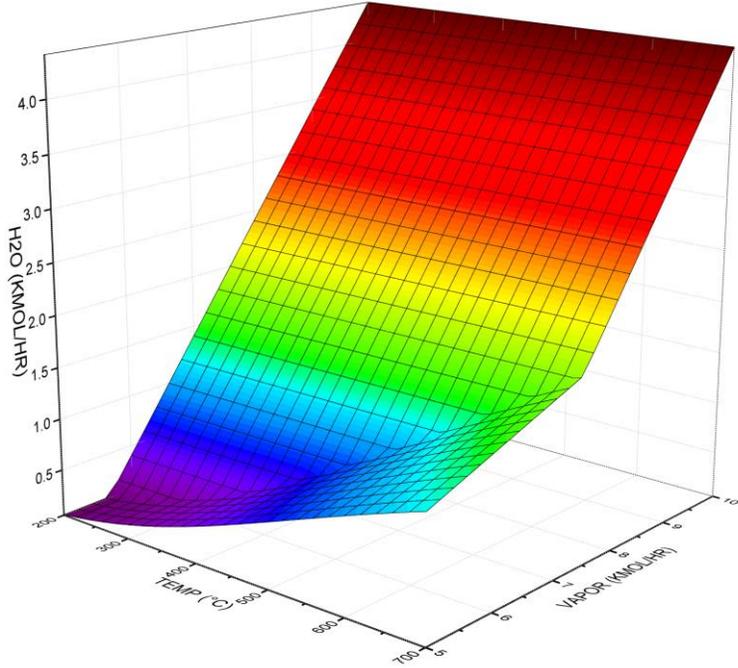
Rango	País	Gas de Esquisto (billones ft ³)
1	China	1115
2	Argentina	802
3	Argelia	707
4	Estados Unidos	665
5	Canadá	573
6	México	545
7	Australia	437
8	Sudáfrica	390
9	Rusia	285
10	Brasil	245
	TOTAL, MUNDIAL	7299

Fuente: Energy Information Administration (EIA) [4].

Apéndice II. Gráficos de Análisis de Sensibilidad de Reactor POX-MEO.



Apéndice III. Gráficos de Análisis de Sensibilidad de Reactor REGEN.



Apéndice IV. Resultados de la Simulación

Corriente	METANO	CH4PREH	AGUA	B1	B2	CH4-RXN	COWO-R	COWO4	GAS-1	GAS-2	H2
Temperature C	25	625.6	25	625.6	625.6	625.6	501.9	501.9	752.4	501.9	186.9
Pressure atm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mole Flow kmol/hr	5.51	5.53	6.60	1.34	0.17	4.00	1.40	1.40	11.75	6.60	6.60
Mole Flow kmol/hr											
CH4	5.510	5.530	-	1.340	0.170	4.000	-	-	0.127	-	-
CO	-	-	-	-	-	-	-	-	3.21	-	-
CO2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.67	-	-
H2	-	-	-	-	-	-	-	-	6.68	5.600	5.600
H2O	-	-	6.600	-	-	-	-	-	1.06	1.000	1.000
COWO4	-	-	-	-	-	-	1.400	1.400	-	-	-
COBALT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TUNGSTEN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OXYGEN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NITROGEN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Corriente	MET-RED	OUTPUT-1	OUTPUT-2	SYNGAS	VAPOR	AIRE1	AIRE2	CH4-QUEM	GAS-COMB	GAS-COM2
Temperature C	752.4	752.4	501.9	302.4	102.4	25	25	625.6	25	25
Pressure atm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mole Flow kmol/hr	2.80	14.55	8.00	11.75	6.60	13.00	2.00	1.51	14.34	2.19
Mole Flow kmol/hr										
CH4	-	0.127	-	0.127	-	-	-	1.51	-	-
CO	-	3.206	-	3.206	-	-	-	-	-	-
CO2	-	0.667	-	0.667	-	-	-	-	1.340	0.190
H2	-	6.684	5.600	6.684	-	-	-	-	-	-
H2O	-	1.061	1.000	1.061	6.600	-	-	-	2.680	0.380
COWO4	-	-	1.400	-	-	-	-	-	-	-
COBALT	1.400	1.400	-	-	-	-	-	-	-	-
TUNGSTEN	1.400	1.400	-	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OXYGEN	-	-	-	-	-	2.730	0.420	-	0.050	0.040
NITROGEN	-	-	-	-	-	10.270	1.580	-	10.270	1.580

Apéndice V. Cálculos de Eficiencia Térmica

Componente	Flujo molar de Entrada (kmol/h)	Flujo molar de Salida (kmol/h)	Flujo másico \dot{m} (kg/h)
CH ₄	4.00	-	64.17
H ₂	0.00	12.28	24.75
CO	0.00	3.21	89.80

$$\dot{q}_{Eq.} = (1117.65 + 141.79) \text{ MJ}$$

$$\dot{q}_{Eq.} = 1259.44 \text{ MJ}$$

$$\eta_{th} = \frac{\dot{m}_{H_2} \times LHV_{H_2} + \dot{m}_{CO} \times LHV_{CO}}{\dot{m}_{CH_4} \times LHV_{CH_4} + \dot{q}_{Eq.}}$$

$$\eta_{th} = \frac{24.75 \times 119.9 + 89.8 \times 10.1}{64.17 \times 50 + 1259.44}$$

$$\eta_{th} = \mathbf{86.7\%}$$

$$\eta_{th} = \frac{\dot{m}_{H_2} \times HHV_{H_2} + \dot{m}_{CO} \times HHV_{CO}}{\dot{m}_{CH_4} \times HHV_{CH_4} + \dot{q}_{Eq.}}$$

$$\eta_{th} = \frac{24.75 \times 142.2 + 89.8 \times 10.1}{64.17 \times 55 + 1259.44}$$

$$\eta_{th} = \mathbf{92.4\%}$$