

Análisis del equilibrio termodinámico en procesos de reformado de metano con vapor, CO₂ y O₂

Adriana García^{1}, Carmen M. López¹, Luis García¹, Mireya Goldwasser¹,
Andru Moya¹ y Ini Ojeda²*

¹Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica (CCPP)/ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería y Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela. ²Programa de Formación de Grado en Refinación y Petroquímica Universidad Bolivariana de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Recibido: 22-01-14 Aceptado: 25-06-14

Resumen

Se realizó un análisis del equilibrio químico para el reformado de CH₄ con CO₂, H₂O y O₂, incluyendo 11 reacciones posibles. Las composiciones de equilibrio fueron calculadas usando el modelo de minimización de la energía libre de Gibbs del simulador comercial Simcsi PRO/II. El análisis fue realizado a la relación molar CH₄/O₂=2, variando las relaciones CH₄/CO₂ y CH₄/H₂O de la alimentación, para determinar los cambios de la conversión y relación H₂/CO entre 600 y 1000 °C. La conversión de CH₄ y CO₂ aumenta al aumentar la temperatura, la conversión de H₂O presenta un máximo a una temperatura definida. El efecto de la composición de la mezcla inicial es más notable a menor temperatura, particularmente para la conversión de CO₂ y la conversión de H₂O. Es posible lograr 100% de conversión de CH₄, y máximos de 61% de conversión de CO₂ para el sistema sin H₂O, y 25% de conversión de H₂O en el sistema sin CO₂. La relación H₂/CO disminuye al aumentar la temperatura, con valores mayores para los sistemas con mayor proporción de agua alimentada. La validación del modelo con datos reportados en la literatura produce desviaciones menores a 5% y provee los máximos valores de conversión esperados.

Palabras claves: Composición de equilibrio, reformado de CH₄, gas de síntesis.

Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, H₂O and O₂

Abstract

A chemical equilibrium analysis on CH₄- reforming with CO₂, H₂O and O₂ has been conducted, including 11 possible reactions. Equilibrium compositions were calculated by Gibbs energy minimization, using the simulator Simcsi PRO/II. The analysis was performed to a CH₄/O₂ molar ratio= 2, varying the molar ratios of CH₄/H₂O and CH₄/CO₂ in the feed, in order to determine the variation of conversion and H₂/CO ratio between 600 and 1000°C. The conversion of CH₄ and CO₂ increases with increasing temperature, the conversion of H₂O present a maximum to a defined temperature. The effect of the composition of the initial mixture is more remarkable at a lower temperature, especially for CO₂ and H₂O conversion. It is

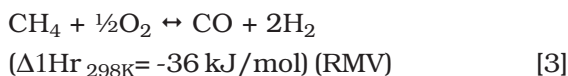
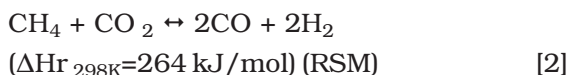
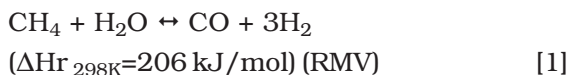
* Autor para la correspondencia: adriana.ucv@gmail.com

possible to achieve 100% conversion of CH₄, and maximum of 61% conversion of CO₂ in the system without H₂O, and 25% conversion of H₂O in the system without CO₂. The H₂/CO ratio decreases with increasing temperature, with higher values for systems with higher proportion of feed water. Model validation with data reported in the literature produces minor deviations to 5% and provides the maximum values of expected conversion. The H₂/CO ratio decreases with increasing temperature, with higher values for systems with higher proportion of feed water. Model validation with data reported in the literature produces minor deviations to 5% and provides the maximum values of expected conversion.

Keywords: Equilibrium compositions, CH₄-reforming, syngas.

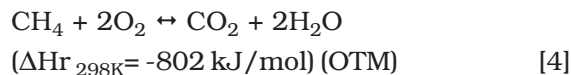
Introducción

La reformación de metano es un proceso industrial importante para la producción de H₂ y/o gas de síntesis. Existen varias vías para obtener estos productos: (i) reformación de metano con vapor (RMV); (ii) reformación de metano con CO₂, llamada reformación seca de metano (RSM) y (iii) oxidación parcial catalítica de metano (OPM). La composición del gas de síntesis (relación H₂/CO) depende del proceso utilizado:



Industrialmente, el gas de síntesis se produce principalmente mediante la RMV (1), proceso que es costoso debido a la alta demanda de calor por la marcada endotermicidad de la reacción. La RSM es un proceso beneficioso desde el punto de vista ambiental, y con materia prima abundante a partir de las reservas de gas natural que puede contener cantidades significativas de CO₂. Este proceso también consume mucha energía, y además ocurre con una rápida desactivación del catalizador por la formación de coque (2). El carácter exotérmico de la OPM, le confiere

ventajas en cuanto al menor consumo de energía; esta reacción está siempre acompañada de la oxidación total (OTM), que produce H₂O y CO₂ (Ecuación 4), y además ocasiona puntos calientes en el catalizador (3).



De las reacciones anteriores, surgen otras posibilidades basadas en la combinación de reacciones exotérmicas de oxidación, y las reacciones endotérmicas RMV y RSM. El propósito es suministrar el calor requerido por las reacciones endotérmicas, a partir del calor liberado por las exotérmicas. De este modo ha surgido mucho interés en el estudio de sistemas combinados de RMV ó RSM con reacciones de oxidación (4, 5), denominadas como reformación autotérmica de metano (RATM); adicionalmente, también se han reportado estudios de reformación con H₂O y CO₂ (6, 7). En la literatura, existe un número importante de trabajos sobre sistemas de RATM con CO₂ ó con H₂O, incluyendo estudios de análisis termodinámicos de estos sistemas (8-12). Los estudios de sistemas que usan CO₂, H₂O y O₂ parecen ser menos numerosos. Song y Pan (13, 14) proponen un nuevo concepto de proceso para el reformado de CH₄ con CO₂, H₂O y O₂, denominado Tri-reformado de metano. Para este sistema presentan un análisis termodinámico basado en la minimización de la Energía libre de Gibbs,

partiendo de mezclas gaseosas con composición similar a la obtenida a partir de gases combustibles provenientes de plantas eléctricas y gas natural. El análisis termodinámico indicó la factibilidad del tri-reformado con alta conversión de CH_4 (hasta 99%) y de CO_2 (hasta 87%). Experimentalmente, la conversión de CH_4 y de CO_2 , y la relación H_2/CO en los productos depende notablemente del tipo de catalizador empleado. Para todos los catalizadores evaluados, los valores experimentales fueron menores a los determinados mediante el análisis termodinámico en condiciones de equilibrio. Este sistema se considera interesante, ya que tendría la ventaja de los procesos autotérmicos con O_2 , además de permitir una relación H_2/CO flexible.

Cuando se requiere hacer estudios de comparación de la actividad de diferentes catalizadores, es necesario establecer las condiciones de flujo, tamaño de partícula y temperatura a las que se va a realizar la experiencia, a fin de garantizar que se está evaluando la actividad intrínseca del catalizador. Para seleccionar la temperatura a la cual se van a evaluar los catalizadores, es necesario realizar un estudio termodinámico a fin de garantizar que se está trabajando lejos del equilibrio, en caso contrario para todos los catalizadores se obtendrá el mismo resultado. Para sistemas que involucran una gran cantidad de reacciones los cálculos para determinar el equilibrio se complican, es por ello que en este trabajo se plantea la posibilidad de emplear simuladores comerciales a fin de simplificar y hacer más precisa la determinación del equilibrio.

En el presente trabajo se muestra el empleo del simulador comercial como herramienta de cálculo para la obtención de un análisis termodinámico del efecto de la composición de la alimentación y la temperatura de reacción, sobre la reformación autotérmica de metano con CO_2 , vapor y O_2 , usando el método de

minimización de la energía libre de Gibbs del sistema.

Materiales y métodos

Los cálculos de equilibrio fueron realizados con el simulador comercial PRO/II de la casa Simsci, empleando el método de minimización de la energía libre de Gibbs. El modelado del reactor está basado en el algoritmo descrito en publicaciones de Gautam y White (15, 16). El método consiste en plantear una función objetivo a ser minimizada considerando la energía libre de Gibbs, así como un balance de masa de los componentes que participan en la reacción, y aplicando multiplicadores de Lagrange.

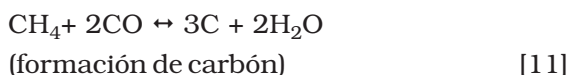
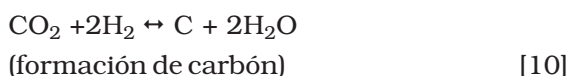
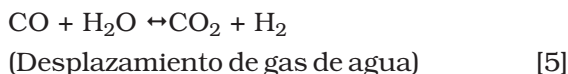
Posteriormente, se plantean las condiciones necesarias para minimizar la función objetivo, las cuales son suficientes para hallar un mínimo local. Cuando se trata de una mezcla multifase y multicomponente, se puede encontrar más de una solución por lo que se emplea un método iterativo. Los criterios de convergencia empleados están basados en el cambio relativo o absoluto de la energía libre de Gibbs y el cambio relativo de los moles de producto obtenidos en dos iteraciones consecutivas. La tolerancia del método tiene un valor por defecto de $1,0\text{E-}4$, pero la misma puede ser especificada por el usuario.

Los pasos seguidos para el cálculo fueron los siguientes:

- (i) Definir los compuestos involucrados; reactivos, productos, inertes.
- (ii) Seleccionar el método termodinámico de Soave-Redlich-Kwong, recomendado para hidrocarburos livianos y sistemas con hidrógeno (17).
- (iii) Seleccionar el modelo Reactor de Gibbs, con una corriente de entrada y una de salida.

- (iv) Definir las condiciones de la corriente de entrada.
- (v) Definir la temperatura en el reactor como la temperatura de reacción.
- (vi) Definir un caso de estudio, en un intervalo de temperatura dado.
- (vii) Realizar la corrida y repetir el cálculo con otras condiciones de entrada.

Además de las reacciones (1) a (4), el sistema de reacción considerado es muy complejo, ya que están presentes otras reacciones, tales como (18):



Las corridas de simulación, permitieron obtener datos de las composiciones de equilibrio de los diferentes componentes, a partir de los cuales se calcularon las conversiones de equilibrio para CH_4 , CO_2 y H_2O y la relación molar H_2/CO , en un intervalo de temperatura de 600 a 1000°C y a las siguientes relaciones molares en la alimentación: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1, 2, 3, 4, \infty$ y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 0,25; 1,2; 4; \infty$.

Las ecuaciones usadas para el cálculo de las conversiones y de la relación molar H_2/CO , fueron las siguientes:

$$X_i = \frac{N_{i0} - N_{if}}{N_{i0}} * 100$$

Donde X_i es la conversión del componente i.

N_{i0} son los moles a la entrada del reactor del componente i

N_{if} son los moles a la salida del reactor del componente i

i= metano, dióxido de carbono y agua.

$$\text{Relación molar } \frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = \frac{N_{\text{H}_2 \text{ a la salida del reactor}}}{N_{\text{CO a la salida del reactor}}}$$

Resultados y discusión

Variación del ΔG en función de la temperatura para las reacciones consideradas

El cambio de energía libre de Gibbs, ΔG , es una función de estado extensiva, cuyo valor nos indica la condición de equilibrio y de espontaneidad de la reacción, con un valor negativo para las reacciones espontaneas. Las ecuaciones presentadas en la tabla 1 fueron obtenidas mediante el ajuste lineal de los datos de ΔG de reacción, calculados a partir de los valores de ΔG de formación reportados como función de la temperatura (200-1500K) por I. Barin (19). El ajuste lineal resulta adecuado con coeficientes de regresión lineal mayor de 0,999. A modo de ejemplo, se presentan en las figuras 1 y 2 la variación del ΔG de reacción para las reacciones 1 a 3 y 5 a 8, respectivamente.

A partir de los datos de ΔG de la tabla 1, se tiene que las reacciones de reformado de metano (1), (2), (9) y las reacciones de craqueo de metano (7) y gasificación de carbón (8) son favorecidas termodinámicamente al aumentar la temperatura (> 800-900 K), mientras que las reacciones de desplazamiento de gas de agua (5), Boudouard (6) y las de formación

Tabla 1
Valores de ΔG (Energía libre de Gibbs) de la reacción en función de la temperatura para las reacciones (1) a (11)

| Reacción | ΔG (kJ/mol) = f(T) T en K | Favorecida a |
|----------|-----------------------------------|--------------|
| 1 | $\Delta G = -0.25T + 219$ | $T > 876$ K |
| 2 | $\Delta G = -0.28T + 257$ | $T > 918$ K |
| 3 | $\Delta G = -0.19T - 27$ | Todas T |
| 4 | $\Delta G = 0.0008T - 800$ | Todas T |
| 5 | $\Delta G = 0.034T - 37$ | $T < 1088$ K |
| 6 | $\Delta G = 0.18T - 172$ | $T < 956$ K |
| 7 | $\Delta G = -0.11T + 84$ | $T > 764$ K |
| 8 | $\Delta G = -0.14T + 135$ | $T > 964$ K |
| 9 | $\Delta G = -0.21T + 181$ | $T > 862$ |
| 10 | $\Delta G = 0.11T - 97$ | $T < 882$ K |
| 11 | $\Delta G = 0.18T - 185$ | $T < 1027$ K |

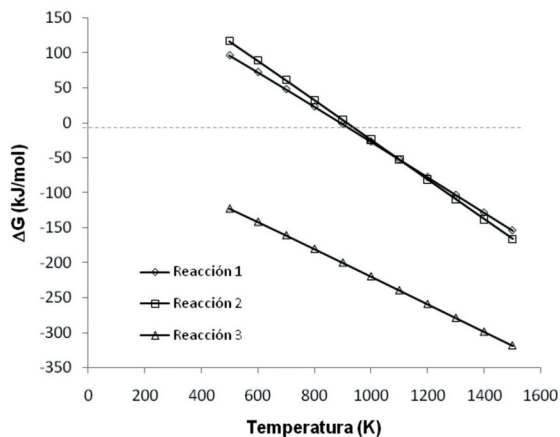


Figura 1. Variación del ΔG de reacción en función de la temperatura para las reacciones (1), (2) y (3).

de carbón son favorecidas a menores temperaturas ($T < 900$ - 1000 K). Las reacciones de oxidación son favorecidas termodinámicamente en todo el intervalo de temperatura considerado.

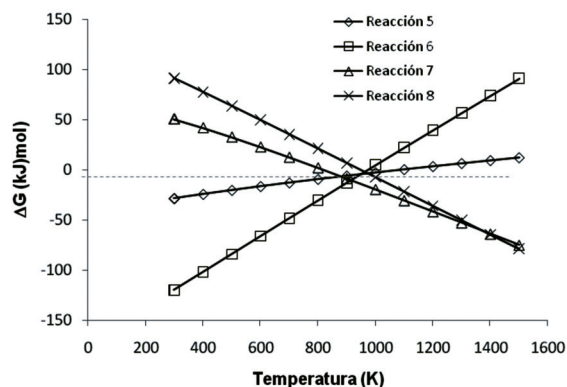


Figura 2. Variación del ΔG de reacción en función de la temperatura para las reacciones (5), (6), (7) y (8).

Validación del método

Para hacer la validación del método empleado por el simulador comercial, se realizaron los cálculos con PROII para las relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ evaluadas por

Tabla 2
Comparación de los datos obtenidos por Song y col (Programa HSC) y con el simulador comercial PRO/II

| Relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ | Conversión de CH_4 | | | Conversión de CO_2 | | | Conversión de H_2O | | | Relación molar H_2/CO | | |
|---|-----------------------------|--------|-----------|-----------------------------|--------|-----------|------------------------------------|--------|-----------|---------------------------------------|--------|-----------|
| | HSC | PRO II | Desv. (%) | HSC | PRO II | Desv. (%) | HSC | PRO II | Desv. (%) | HSC | PRO II | Desv. (%) |
| 1:0,475:0,475:0,1 | 97,9 | 98,1 | 0,2 | 87,0 | 88,0 | 1,1 | 77,0 | 76,4 | 0,8 | 1,7 | 1,7 | 0,6 |
| 1:0,45:0,45:0,2 | 99,0 | 99,1 | 0,1 | 75,2 | 76,9 | 2,3 | 56,0 | 54,4 | 2,8 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| 1:0,375:0,375:0,5 | 99,8 | 99,8 | 0,0 | 28,4 | 27,4 | 3,7 | -29,0 | -27,7 | 4,3 | 1,7 | 1,7 | 0,9 |
| 1:1:1:0,1 | 99,8 | 99,8 | 0,0 | 53,1 | 54,6 | 2,8 | 26,7 | 27,7 | 3,6 | 1,5 | 1,5 | 1,2 |

Desv.=Desviación estandar.

Song y col (13) y se compararon los resultados de conversión de CH_4 , CO_2 , H_2O y relación molar H_2/CO obtenidos por el PRO II con los reportados por Song a fin de determinar la desviación. Los resultados se presentan en la tabla 2. Los valores de la desviación están por debajo de 5% con lo que el modelo se considera validado.

Influencia de la incorporación de CO_2

En el sistema combinado estudiado se varió la relación CH_4/CO_2 de la alimentación, manteniendo constante la relación CH_4/O_2 y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ en 2 y 4, respectivamente, a fin de observar la influencia de la incorporación de CO_2 en el reformado autotérmico con H_2O y O_2 . En la figura 3, se puede ver que la conversión de equilibrio de metano incrementa con el aumento de temperatura para todas las relaciones CH_4/CO_2 usadas. A temperaturas menores de 800°C , se observa una mayor conversión cuando se aumenta la cantidad de CO_2 desde cero (relación CH_4/CO_2 infinito) hasta $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, ya que es de esperar una mayor contribución de la reacción (2) para la transformación de CH_4 . A temperaturas mayores de 800°C , se alcanza una conversión completa de metano para todos los valores de CH_4/CO_2 evaluados. La curva de conversión de

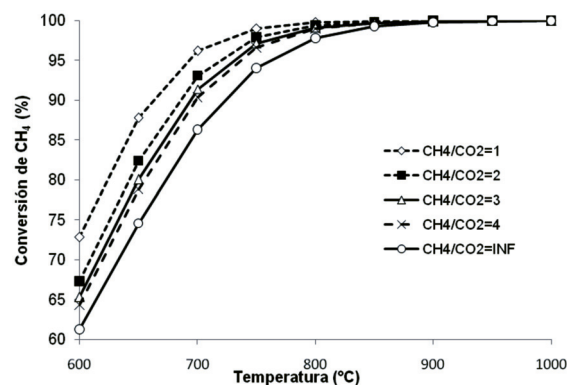


Figura 3. Variación de la conversión de equilibrio de CH_4 en función de la temperatura y de la relación CH_4/CO_2 , para relaciones $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=4$.

equilibrio de CH_4 muestra el comportamiento característico de las reacciones endotérmicas en función de la temperatura. Este comportamiento se puede explicar, asumiendo que en primer lugar parte del metano reacciona principalmente por OTM con el oxígeno presente, y luego el metano remanente puede transformarse de acuerdo a las reacciones (1), (2), (7), (9) y (11), favorecidas a altas temperaturas.

La conversión de CO_2 en función de la temperatura, para las diferentes relaciones CH_4/CO_2 , se presenta en la figura 4. Al igual que la conversión de CH_4 , la conversión de CO_2 aumenta al incrementar la temperatura, para todas las relaciones CH_4/CO_2 , ya que todas las reacciones que consumen CO_2 son endotérmicas. A una temperatura fija, la conversión de CO_2 aumenta al disminuir la relación CH_4/CO_2 , es decir al aumentar la proporción de CO_2 en la alimentación. Este efecto se hace más notable al disminuir la temperatura de reacción. Para la relación CH_4/CO_2 de 1, la conversión de CO_2 es positiva en el intervalo de temperatura considerado. Estos valores se obtienen una vez que el CO_2 alimentado más el generado, comienza a ser consumido en las diferentes reacciones tales como RSM, la inversa del desplazamiento de gas de agua y la inversa de Boudouard, favorecidas por encima de 800°C y 700°C respectivamente (tabla 1). La relación CH_4/CO_2 de 1 implica la menor proporción de metano alimentada y por lo tanto la menor proporción de CO_2 generado por OTM, reacción muy favorecida termodinámicamente y prácticamente irreversible, en todo el intervalo de temperatura considerado. La cantidad de CO_2 generado será proporcional a la cantidad de metano alimentada, estando limitada por la cantidad de O_2 presente.

En la figura 4, vale notar que la conversión de CO_2 tiene valores negativos para las mayores relaciones CH_4/CO_2 . Aunque estos valores resultan extraños, indican que el número de moles de CO_2 generados por la OTM y la reacción (5) es mayor que el correspondiente al CO_2 de la corriente de alimentación, con el resultado neto de generación de CO_2 y no de consumo; esto resulta más acentuado para las relaciones CH_4/CO_2 igual o mayores a la relación CH_4/O_2 de la alimentación. Se puede observar en la figura 4 que al aumentar la relación CH_4/CO_2 la temperatura a la cual se obtienen valores

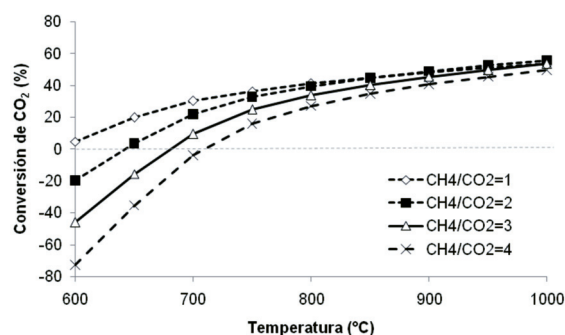


Figura 4. Variación de la conversión de equilibrio de CO_2 en función de la temperatura y de la relación CH_4/CO_2 , para relaciones $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=4$.

positivos se va desplazando a mayores temperaturas. Es de esperar que a relaciones CH_4/CO_2 mayores de 4, esta temperatura tienda al valor donde la reacción 5 cambia de dirección (815°C).

La conversión de H_2O mostró un comportamiento diferente en función de la temperatura, al observado para la conversión de CH_4 y CO_2 , tal como se puede ver en la figura 5, observándose un máximo en la conversión de H_2O para cada relación CH_4/CO_2 estudiada. Para la alimentación sin CO_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=$ infinito) se obtiene la mayor conversión de H_2O en todo el intervalo de temperatura considerado, con un máximo de 25% a 800°C y una ligera disminución hasta 20% a 1000°C . Al aumentar la proporción de CO_2 en la alimentación (menores relaciones CH_4/CO_2), la conversión de H_2O toma valores más negativos con máximos mejor definidos y desplazados a temperaturas menores de 800°C . Este comportamiento se puede explicar en base al esquema de reacciones considerado: cuando no hay CO_2 en la alimentación el reformado de CH_4 ocurre principalmente por la reacción (1) que implica consumo de H_2O y esta favorecida al aumentar la temperatura. La reacción (4) de OTM también está presente y

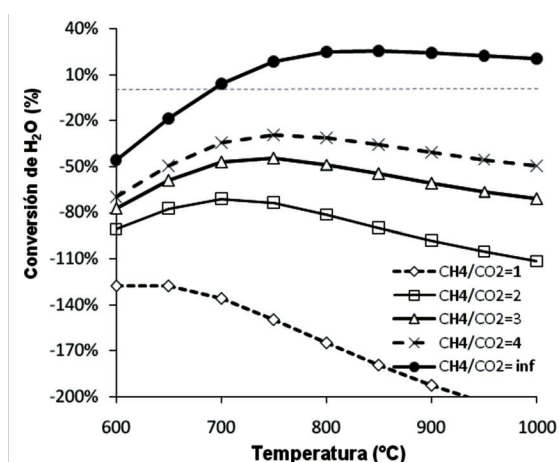


Figura 5. Variación de la conversión de equilibrio de H_2O en función de la temperatura y de la relación CH_4/CO_2 , para relaciones $CH_4/O_2=2$ y $CH_4/H_2O=4$.

genera H_2O , esta reacción está favorecida en todo el intervalo de temperatura. Por encima de $800^\circ C$ se favorece la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (reacción 5) y las reacciones inversa de formación de carbón (reacciones 10 y 11), teniendo en todas ellas generación de H_2O . De esta forma entre 600 y $800^\circ C$, el consumo de H_2O resulta mayor que su generación produciendo un aumento en la conversión de este reactivo hasta llegar a un máximo en $800^\circ C$, a partir de esta temperatura la generación de H_2O debe hacerse ligeramente mayor que el consumo, originando la ligera disminución observada. Al aumentar la cantidad de CO_2 en la alimentación (menores relaciones CH_4/CO_2), la RSM compite con la RMV haciendo menor la cantidad de H_2O consumida por esta reacción, mientras que la OTM y las reacciones inversa ya mencionadas pueden seguir produciéndose en similar extensión a cuando no hay CO_2 en la alimentación. Como es de esperar este comportamiento se hace más pronunciado para la menor relación CH_4/CO_2 .

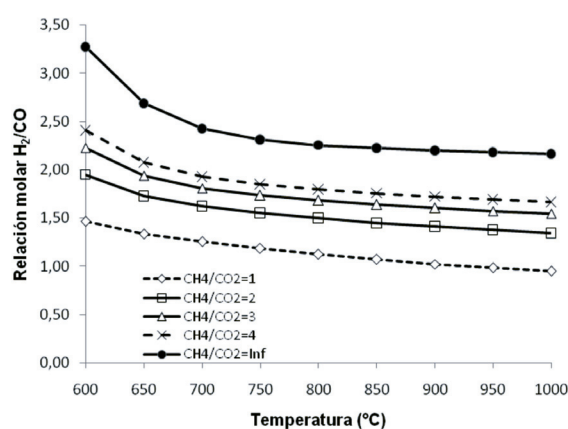


Figura 6. Variación de la relación molar H_2/CO en el equilibrio en función de la temperatura y de la relación CH_4/CO_2 , para relaciones $CH_4/O_2=2$ y $CH_4/H_2O=4$.

La figura 6 muestra la variación de la relación H_2/CO en la corriente de producto con la temperatura. Las mayores relaciones H_2/CO se obtienen para el caso sin CO_2 alimentado para $CH_4/H_2O=4$, disminuyendo al aumentar la proporción de CO_2 a menores relaciones CH_4/CO_2 . Este comportamiento es el esperado según la estequiometría de las reacciones RMV ($H_2/CO=3$) y de la RSM ($H_2/CO=1$). De forma general al aumentar la temperatura, la relación H_2/CO disminuye ya que se favorecen las reacciones que generan CO frente a las que generan H_2 . Cuando se alimenta CO_2 , la disminución de la relación H_2/CO es mayor. Al aumentar la temperatura, se favorecen la reacción inversa de Boudouard (6) que implica formación de CO sin formación de H_2 , y la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (5) que implica consumo de H_2 y CO_2 para la formación de CO y H_2O , lo cual explica el comportamiento observado. Para la relación CH_4/CO_2 de 1, se puede establecer que a partir de $750^\circ C$ prevalece la RSM (2) con una relación $H_2/CO=1$.

Influencia de la incorporación de H₂O

Se evaluó el efecto de la adición de H₂O para una alimentación con relaciones CH₄/CO₂=1 y CH₄/O₂=2, para valores de la relación CH₄/H₂O de infinito, 0.25, 1.2 y 4. El efecto de la relación CH₄/H₂O sobre la conversión de CH₄ como una función de la temperatura se presenta en la figura 7, observando un aumento de la conversión al aumentar la temperatura para todas las relaciones CH₄/H₂O estudiadas, excepto para la relación CH₄/H₂O=0.25 donde el efecto del aumento de temperatura es poco apreciable, iniciando con 95% de conversión a 600°C y alcanzando 100% de 700°C en adelante. En general por debajo de 750°C la conversión de CH₄ aumenta con el incremento de la proporción de H₂O en la alimentación; haciéndose más notable la diferencia al disminuir la temperatura hasta 600°C. Por encima de 700°C la conversión de CH₄ es prácticamente completa para todos los valores de la relación CH₄/H₂O. Si se compara la conversión de metano obtenida a 600°C en las figuras 3 y 7, se observa que teniendo iguales relaciones CH₄:O₂:CO₂ la conversión es de 95% para la que tiene mayor cantidad de agua frente a 73% para la que tiene menor cantidad, esto es atribuible a la contribución de la reacción de RMV a CO₂ (reacción 9), la cual se favorece a temperaturas cercanas a los 600 C a diferencia de la RMV y la RSM que se favorecen a partir de 700°C.

La figura 8 muestra la variación de la conversión de CO₂ en función de la temperatura y de la relación CH₄/H₂O. En general la conversión de CO₂ aumenta al incrementar la temperatura, con las mayores conversiones de CO₂ para la relación CH₄/H₂O infinito, hasta un máximo de 60% a 1000°C. Al incorporar agua en la alimentación, la conversión de CO₂ disminuye, obteniéndose valores negativos para relaciones CH₄/H₂O de 1,2 y 0,25, explicados bajo los mismos argumentos mencionados para el comportamiento observado en la figura 4. La

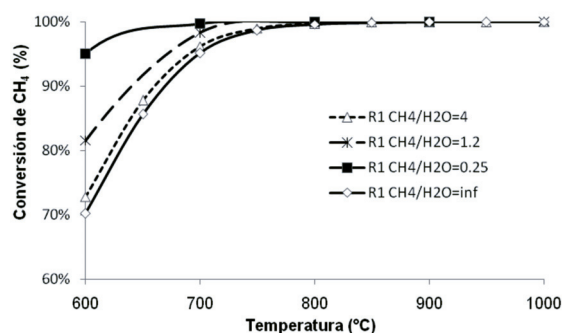


Figura 7. Variación de la conversión de equilibrio de CH₄ en función de la temperatura y de la relación CH₄/H₂O, para relaciones CH₄/O₂=2 y CH₄/CO₂=1.

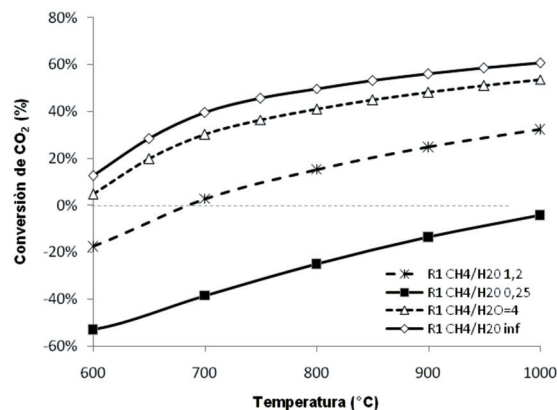


Figura 8. Variación de la conversión de equilibrio de CO₂ en función de la temperatura y de la relación CH₄/H₂O, para relaciones CH₄/O₂=2 y CH₄/CO₂=1.

ausencia de H₂O en la alimentación favorece las reacciones (1) y la inversa de la reacción (5), que implican consumo de CO₂. Al incorporar H₂O, se puede favorecer la reacción (9) que genera CO₂, ocasionando conversiones negativas de este componente.

La conversión de H₂O en función de la temperatura (figura 9), presentó valores positivos solo para la menor relación

$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, con un máximo de 15% a 600°C; para las otras relaciones $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron valores negativos de conversión en el intervalo de temperatura considerado. En todos los casos, la conversión de H_2O disminuye al aumentar la temperatura, contrario a lo observado para el CO_2 , evidenciando la relación entre estos dos parámetros.

La relación H_2/CO en los productos disminuye al aumentar la temperatura (figura 10) para las relaciones $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ estudiadas. A una temperatura fija, se obtiene un incremento en la relación H_2/CO al disminuir la relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ (mayor proporción de H_2O en la alimentación). Vale notar que para la relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ de 0.25, la relación H_2/CO a 600°C es mayor de 3 (valor dado por RMV), debido a la contribución de la reacción de desplazamiento de gas de agua, favorecida por la temperatura y la mayor concentración de H_2O . Al incrementar la temperatura y disminuir la proporción de H_2O , la contribución de la reacción (5) es menor contribuyendo a la disminución de la relación H_2/CO . Para los casos donde hay mayor cantidad de metano que de agua, la relación H_2/CO tiende a 1, indicando que se favorece principalmente la RSM.

Comparación con datos experimentales

En nuestro grupo de trabajo, se han realizado diversas pruebas con catalizadores de perovskitas, en sistemas combinados de $\text{CO}_2\text{-O}_2$; $\text{H}_2\text{O-O}_2$ y $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ (20-21). En todos los casos hemos obtenido valores experimentales de conversión menores a los predichos por el análisis termodinámico. En la tabla 3 se indican las condiciones de reacción empleadas y los valores de conversión de CH_4 , CO_2 y relación H_2/CO comparados con los valores calculados para el equilibrio. En nuestro sistema de reacción no es posible determinar la conversión de H_2O . Al evaluar los catalizadores en condiciones alejadas del equilibrio termodinámico, es posible

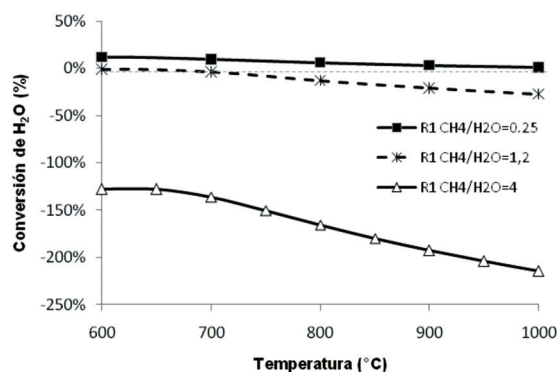


Figura 9. Variación de la conversión de equilibrio de H_2O en función de la temperatura y de la relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, para relaciones $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ y $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$.

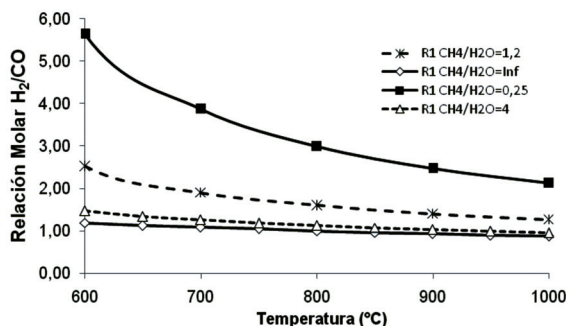


Figura 10. Variación de la relación molar H_2/CO en el equilibrio en función de la temperatura y de la relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, para relaciones $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ y $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$.

determinar las diferencias en actividad catalítica de los sólidos usados como catalizadores en la reacción.

Conclusiones

El estudio de la variación del ΔG de reacción en función de la temperatura para las reacciones consideradas, permite establecer la temperatura a la cual es

Tabla 3
Resumen de algunos datos experimentales en reacciones de reformado de metano,
obtenidos en nuestro laboratorio

| Sistema | Condiciones | X _{CH₄} (%) | X _{CO₂} (5) | H ₂ /CO |
|--|---|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| CO ₂ -O ₂ | CH ₄ /O ₂ =2; CH ₄ /CO ₂ = 1 T = 800 C | 90 | 45 | 1 |
| Valores en el equilibrio | | 100 | 50 | 1.12 |
| H ₂ O-O ₂ | CH ₄ /O ₂ =2; CH ₄ /H ₂ O= 4 T = 800 C | 90 | - | 2 |
| Valores en el equilibrio | | 98 | - | 2.26 |
| CO ₂ -H ₂ O-O ₂ | CH ₄ /O ₂ =2; CH ₄ /CO ₂ = 1 CH ₄ /H ₂ O= 1.2 T= 800 C | 80 | 7 | 1.5 |
| Valores en el equilibrio | | 100 | 15 | 1.6 |

posible una determinada reacción y en cual sentido ocurre.

La conversión de CH₄ aumenta al incrementar la temperatura, con mayor influencia de la relación CH₄/CO₂ y CH₄/H₂O de la alimentación entre 600 y 800°C, siendo inversamente proporcional en este intervalo a las relaciones anteriores. Por encima de 800°C, la conversión de CH₄ es completa independientemente de la composición de la mezcla de alimentación.

La conversión de CO₂ aumenta al incrementar la temperatura de reacción, resultando inversamente proporcional a la relación CH₄/CO₂, y directamente proporcional a la relación CH₄/H₂O en la alimentación. La máxima conversión de CO₂, para las composiciones estudiadas, fue 61% en el sistema sin H₂O para una relación CH₄/CO₂=1.

La conversión de H₂O presenta un máximo a una determinada temperatura de reacción, que depende de la composición de la mezcla de partida. En las condiciones estudiadas se alcanza un máximo de 25%

para la conversión de H₂O, disminuyendo al aumentar la proporción de CO₂ y al disminuir la proporción de H₂O en la mezcla de partida.

La relación H₂/CO disminuye al aumentar la temperatura y la proporción de H₂O en la alimentación. La mayor relación H₂/CO se alcanzó a 600°C para la mezcla con mayor proporción de H₂O y CO₂, a la menor conversión de CH₄ y CO₂.

Las condiciones que llevan a mayor conversión de CH₄ y CO₂ conducen a menores valores en la conversión de H₂O y de la relación H₂/CO.

El análisis termodinámico provee una herramienta útil para el análisis de sistemas de reacción, independiente del catalizador usado, en función de la temperatura de reacción y composición de partida. Además permite establecer el intervalo de condiciones a usar para la comparación de sistemas catalíticos y los valores máximos de composición de acuerdo a las condiciones de reacción.

Agradecimientos

Al CDCH-U.C.V y a Invensys por la donación de licencias educativas del simulador SIMSCI Pro/II-Provision a la Escuela de Ingeniería Química de la U.C.V.

Referencias bibliográficas

1. FOO S., CHENG CH., NGUYEN T., ADESINA A. *Int J Hyd Energ* 37(22): 17019-17026. 2012.
2. ALIPOUR Z., REZAEI M., MESHKANI F. *Fuel* 129: 197-203. 2014.
3. JEON W.S., YOON J.W., BAEK C., KIM Y., *Int J Hyd Energ* 38 (32): 13982-13990. 2013.
4. LAOSIRIPOJANA N., CHADWICK D., ASSABUMRUNGRAT S. *Chem Eng J* 138(2-3): 264-273. 2008.
5. ROY P., PARK N., KIM K. *Int J Hyd Energ* 39 (9): 4299-4310. 2014.
6. PARK D., MOON D., KIM T. *Fuel Proc Tech* 124: 97-103. 2014.
7. KOO Y., ROH H., JUNG U., YOON W. *Catal Today* 185(1): 126-130. 2012.
8. AMIN N., YAW T. *Int J Hyd Energ* 32(12): 1789-1798. 2007.
9. NIKOO M., AMIN N. *Fuel Proc Tech* 92 (3): 678-691. 2011.
10. LI Y., WANG Y., ZHANG X., MI Z. *Int J Hyd Energ* 33(10): 2507-2514. 2008.
11. SORIA M., MATEOS C., GUERRERO A., RODRIGUEZ I. *Int J Hyd Energ* 36(23): 15212-15220. 2011.
12. DE SOUZA T., CASSIA C., GONCALVES A., GUIRARDELLO R., FERREIRA V., CAMARGO N., SPECCHIA S., ZABALOY S., CARDOZO L. *Int J Hyd Energ* 39(16): 8257-8270. 2014.
13. SONG C., PAN W. *Catal Today* 98: 463-484. 2004.
14. SONG C., PAN W. *Prepr Pap-Am Chem Soc Div Fuel Chem* 49 (1): 128-131 (2004).
15. GAUTAM R. SEIDER W.D. *Aiche J* 25, 991-1006. 1979.
16. WHITE C.W. SEIDER *Aiche J* 27, 466-471. 1981.
17. SANDLER S. "Chemical and engineering thermodynamics", 3era Edición, John Wiley & Sons, Estados Unidos 1999.
18. HOU K., HUGHES R. *Chem Eng J* 82 (1-3): 311-328. 2001.
19. BARIN I. "Thermochemical Data of Pure Substances", Third edition, VCH, Germany 1995.
20. GARCIA A., GARCIA L., LOPEZ E., BECERRA N., OJEDA I., GOLDWASSER M., LOPEZ. *Avances en Química* 5 (2): 87-93. 2010.
21. GARCIA A., BECERRA N., GARCIA L., OJEDA I., LOPEZ E., LOPEZ C., GOLDWASSER M. *Adv in Chem Eng Sci* 4 (4): 169-175. 2011.