

## EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA GLOBAL DE REDUCCIÓN DEL $\text{CoWO}_4$ CON METANO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

T. de los Ríos Castillo, J. Salinas Gutiérrez, D. Delgado Vigil,  
A. López Ortiz, V. Collins-Martínez\*

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Departamento de Materiales Nanoestructurados, Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chihuahua, México 31109,

Tel (614) 4391129, Fax (614) 4391130, [virginia.collins@cimav.edu.mx](mailto:virginia.collins@cimav.edu.mx)

### RESUMEN

$\text{CoWO}_4$  (CW), dopado con 10% Ni (CW-Ni) y con 10%  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CW-La) fueron utilizados como transportadores de oxígeno en ciclos redox de  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  a fin de evaluar la cinética global de reacción (velocidad de reacción, orden de la reacción, constante de velocidad y energía global de activación) de estos materiales con metano para la producción de hidrógeno. El  $\text{CoWO}_4$  fue sintetizado por precipitación a partir de soluciones equimolares de tungstenato de sodio y nitrato de cobalto y calcinado a  $950^\circ\text{C}$ . Soluciones de nitratos de Ni y La fueron incorporados al  $\text{CoWO}_4$  mediante impregnación incipiente. Los datos de la cinética de reducción de estos materiales (CW, CW-Ni y CW-La) con metano se obtuvieron mediante análisis termogravimétrico (TGA) a concentraciones de 2, 5 y 8%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  y a temperaturas de 850, 900 y  $950^\circ\text{C}$  para dos ciclos redox consecutivos. La oxidación se llevó a cabo usando 5%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  a  $900^\circ\text{C}$ . La velocidad inicial de reacción se obtuvo a partir de la porción lineal de la gráfica del cambio de masa vs tiempo (TGA). Los resultados indican un orden de reacción global igual a uno para los tres materiales evaluados acompañado de un fuerte efecto de la temperatura en las constantes de reacción. Las energías de activación durante el primer ciclo para las muestras CW, CW-Ni y CW-La fueron de 52.8, 32 y 33.4 Kcal/mol, respectivamente, reflejando la influencia que tienen los dopantes de Ni y La en una mayor cinética global de reacción con respecto al material base  $\text{CoWO}_4$ .

## **1.-Introduccion**

En la actualidad, el hidrógeno es un insumo muy importante para diversos procesos industriales, por ejemplo en la síntesis del amoníaco (fertilizantes), para refinerías como gas de síntesis, en la elaboración de fármacos, peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), electrónica y petroquímica. También se emplea en las refinerías para procesar el petróleo crudo y en la mejora de combustibles para el transporte [1]. Aproximadamente el 40 % de la producción mundial de hidrógeno se utiliza en la industria química, otro 40 % en refinerías y el 20 % restante en una gran variedad de procesos. Recientemente, el hidrógeno es considerado como un vector energético hacia las nuevas tecnologías como es el caso de las celdas de combustible, que utilizan hidrógeno y oxígeno para producir energía de forma más eficiente que las actuales máquinas de combustión interna. Por lo anterior, a éste se le ha propuesto a nivel mundial como una opción ambientalmente aceptable para afrontar la creciente problemática global de cambio climático que presenta el planeta, por lo que asegurar su producción continua será fundamental para dar respuesta a estos nuevos usos. La producción mundial de hidrógeno en el 2009 alcanzó los 70 millones de toneladas y se espera un incremento en su demanda a una tasa del 10% por año [1, 2].

Por otra parte la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), que se le conoce como “gas de síntesis”, es una materia prima de suma importancia en varias aplicaciones industriales de hoy en día, además de ser usada para producir hidrógeno a través del proceso de desplazamiento de agua (water gas shift, WGS). Esta mezcla, es base fundamental del proceso Fischer Tropsch, donde es convertida en hidrocarburos líquidos para producir varios sustitutos sintéticos del petróleo, por ejemplo, aceites lubricantes y combustibles líquidos. El uso del gas de síntesis a través del proceso Fischer Tropsch, así como de la creciente demanda de los químicos derivados de este proceso, ha convertido al gas de síntesis en un factor estratégico para las economías de países en desarrollo de frente al creciente aumento en los precios del petróleo de los últimos años [3].

Para hacerle frente esta creciente demanda, tanto de hidrógeno como de gas de síntesis, la investigación en este campo se ha enfocado a reducir costos de operación y a eficientar los procesos convencionales de producción de estos. En particular, los estudios recientes han

propuesto modificaciones a estos procesos convencionales entre los que se encuentran; la reformación de vapor, la gasificación de carbón y la oxidación parcial.

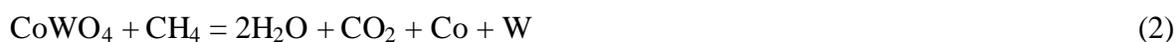
El proceso de reformación de vapor (SMR) es la tecnología que domina la producción de gas de síntesis y es el proceso más usado en la actualidad. Sin embargo, se ha sugerido que el proceso de oxidación parcial de metano (POX) para la producción de gas de síntesis es más eficiente que éste [4]. El proceso POX puede ser llevado a cabo a una menor inversión y producir gas de síntesis con una relación de  $H_2/CO$  de 2, el cual es adecuado para la síntesis Fischer-Tropsch que es base para la elaboración de una gran variedad de combustibles líquidos. Además, POX se basa en una reacción exotérmica por lo que infiere un ahorro de energía sustancial en su funcionamiento, presenta un arranque relativamente rápido con respecto a otros procesos (reformación), emplea pequeños reactores y altas conversiones de metano ( $\approx 90\%$ ) y selectividades hacia  $H_2$  (94 a 99%) [5]. Sin embargo, éste presenta algunas desventajas tales como: elevadas temperaturas de operación (900-1000°C) y la necesidad de una fuente “*en sitio*” de oxígeno de alta pureza, lo cual vuelve a dicho proceso sumamente costoso [6].

Con el objeto de darle respuesta a esta problemática las investigaciones en este sentido se han centrado en reducir los altos costos de producción de gas de síntesis mediante POX y en disminuir la temperatura de operación del mismo. Una estrategia que se ha planteado es la eliminación de la planta de oxígeno que representa aproximadamente la mitad del costo de inversión en su conversión a combustibles líquidos [7]. Ejemplos de estos esfuerzos de investigación son los casos del uso de membranas para el transporte de oxígeno iónico [8-10], oxidación parcial directa de metano mediante operación en estados no estacionarios en reactores de lecho fijo [11] y el uso de óxidos metálicos como transportadores de oxígeno para POX [12-16]. Este último concepto es una variación del proceso de oxidación del metano que consiste en un ciclo de dos pasos reducción-oxidación (redox) de óxidos metálicos para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis. En el primer paso del proceso el  $O_2$  requerido para la oxidación parcial es proporcionado por un material (óxido metálico) que almacena oxígeno y que lo libera bajo atmósferas reductoras de hidrocarburo produciendo gas de síntesis y un metal reducido. En el segundo paso el metal reducido es

reoxidado con vapor de agua para producir  $H_2$  y el metal oxidado. Finalmente éste último es enviado al paso inicial constituyendo así el proceso POX-MeO. En la literatura se reportan un gran número de materiales como transportadores de oxígeno basados en óxidos de Fe, Ni, Cu, Mn y Co, tanto no soportados como soportados en  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ , etc. [17-27]. Sin embargo, solo algunos pueden ser re-oxidados con oxígeno (aire), lo que impide que puedan producir hidrógeno durante el paso de regeneración. Varios análisis termodinámicos han sido reportados donde determinan aquellos materiales que cumplen con las condiciones redox establecidas por el equilibrio y de acuerdo al esquema de reacción POX-MeO que entre otros están:  $Fe_3O_4/Fe$ ,  $ZnO/Zn$ ,  $In_2O_3/In$ ,  $SnO_2/Sn$ ,  $V_2O_5/V$ ,  $MoO_3/Mo$  y  $WO_3/W$ . Steinfeld et al. [24] mostró que el sistema  $Fe_3O_4 + 4CH_4$  en equilibrio consistía de hierro metálico y una mezcla de 67%  $H_2$  and 33%  $CO$  en fase gas a  $1000^\circ C$  y 1 atm. Con todo, su sistema experimental no alcanzó las concentraciones en equilibrio. Ellos también reportaron el uso del  $ZnO/Zn$  que presentó la dificultad del manejo de Zn en fase vapor y de también necesitar temperaturas por encima de los  $1000^\circ C$  para obtener altos niveles de conversión [28, 29]. Kodama et al., Shimizu et al. y Sim et al., [30, 31, 32] estudiaron las reactividades de los sistemas redox  $In_2O_3/In$ ,  $SnO_2/Sn$ ,  $V_2O_5/V$ ,  $MoO_3/Mo$  y  $WO_3/W$  a temperaturas menores de  $1000^\circ C$ , encontrando que el sistema de tungsteno fue el que presentó la mayor conversión y reactividad hacia ciclos redox de metano/vapor de agua. Sin embargo, existen tres mejoras que se han identificado que pueden lograr que el sistema  $WO_3/W$  pueda ser utilizado exitosamente bajo el esquema POX-MeO. El primero tiene que ver con el aumento de la reactividad del  $WO_3$  hacia la POX del metano y mejorar la selectividad hacia la producción de gas de síntesis (por ejemplo la inclusión de un catalizador de POX). La segunda tiene que ver con la resistencia hacia la sinterización del material al ser expuesto a altas temperaturas ( $\approx 900^\circ C$ ) y la tercera está relacionada con el depósito de especies carbonosas en la superficie del material transportador de oxígeno. Si este último fenómeno no se presentara, sería posible la producción de hidrógeno de un alto grado de pureza tanto en la reducción, como durante la oxidación del material. Esto sin la utilización de procesos de purificación de  $H_2$  como WGS y PSA (pressure swing adsorption). A la fecha, este fenómeno no ha sido evaluado adecuadamente, no obstante que un importante número de estudios los han reportado en la literatura [31-33].

Recientemente, De los Ríos et al., [34] reportó el uso del tungstenato de cobalto ( $\text{CoWO}_4$ ) como transportador de oxígeno bajo el sistema de reacción POX-MeO el cual resultó ser un material capaz de reducirse con metano para producir gas de síntesis y de reoxidarse con vapor de agua, generando hidrógeno, de forma cíclica sin importante pérdida de actividad a través de las siguientes reacciones:

Reducción:



Oxidación



Esta estabilidad hacia la exposición a multiciclos, fue asociada a su estructura cristalina, la cual presumiblemente fija los metales activos ( $\text{Co} + \text{W}$ ), inhibiendo la sinterización del material, especialmente después de su exposición al vapor de agua a temperaturas elevadas. En dicho estudio también se planteó el incremento de actividad del material al agregar Ni como catalizador de la oxidación parcial de acuerdo con lo reportado por Zhu et al. [35] quienes muestran un efecto catalítico del Ni, Co y Fe hacia la oxidación parcial del metano, mientras que Fonseca et al., [36] encontraron que la adición de óxido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  a catalizadores de oxidación parcial que promueven la disminución de carbón depositado sobre estos, debido a que estos materiales favorecen la movilidad y reactividad del oxígeno de red del transportador de oxígeno propiciando la gasificación de las especies carbonosas depositadas, producto de la reacción de descomposición del metano.

En base a lo anterior, también se planteó la promoción del  $\text{CoWO}_4$  con  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Los resultados que reporta De los Ríos et al., [34] indican que la adición de Ni y La tienen el efecto de acelerar la cinética de reacción con respecto al  $\text{CoWO}_4$ . No obstante, que los valores reportados en el estudio previo para el  $\text{CoWO}_4$  tienen un efecto sobre la velocidad de reacción y conversión del  $\text{CH}_4$ , un estudio cinético es necesario para poder evaluar éste efecto de forma apropiada.

Debido a lo anterior, el objetivo del presente trabajo es la evaluación de la cinética global de reacción y los parámetros cinéticos (orden de reacción, constante de velocidad, así como la energía global de activación) del  $\text{CoWO}_4$  durante su reducción con metano, además de valorar el efecto como promotores del Ni y  $\text{La}_2\text{O}_3$  adicionados a este transportador de oxígeno. El estudio cinético de estos materiales es fundamental para determinar el potencial real de un proceso y llegar a entender la influencia de los parámetros de reacción, adicionalmente proponer un posible mecanismo de reacción para este sistema. Es importante recalcar que los resultados del presente estudio cinético deben ser considerados como un primer intento para describir la velocidad de reacción de la etapa de reducción con metano de los transportadores de oxígeno ( $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$ ,  $\text{CoWO}_4\text{-La}$ ) y estos pueden ser útiles para ser empleados posteriormente en simulaciones dinámicas con el objeto de predecir el desempeño del sistema de reacción bajo diversas condiciones de operación en futuros estudios.

## **2.- Experimental**

El  $\text{CoWO}_4$  (CW) fue sintetizado mediante precipitación a partir de soluciones equimolares de tungstenato de sodio di-hidratado y nitrato de cobalto hexa-hidratado de acuerdo al procedimiento reportado por Montemayor y Fuentes [37]. El precipitado es filtrado y lavado con agua desionizada y calcinado a  $850^\circ\text{C}$  por 2 h y a  $950^\circ\text{C}$  por 1 h. En el caso de las muestras promovidas, soluciones de nitratos de Ni y La (CW-Ni y CW-La, respectivamente) fueron incorporados al  $\text{CoWO}_4$  al 10%W mediante impregnación incipiente y re-calcinadas a  $950^\circ$  por 1 h.

El seguimiento de reacción de reducción con metano se realizó por termogravimetría (TGA) en un Q500 de TA-Instruments en ciclos redox a  $130\text{ cm}^3/\text{min}$  y a diferentes concentraciones de  $\text{CH}_4$  y temperaturas. Se usaron concentraciones de 2, 5 y 8%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  y a temperaturas de 850, 900 y  $950^\circ\text{C}$  para dos ciclos redox consecutivos. La oxidación se llevó a cabo usando 5%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  a  $900^\circ\text{C}$ . En la Tabla 1 se muestra la matriz de pruebas efectuadas para el estudio cinético.

Tabla 1. Matriz de pruebas de TGA para el estudio cinético

Material	Temperatura								
	CH <sub>4</sub> /Ar @ 850°C			CH <sub>4</sub> /Ar @ 900°C			CH <sub>4</sub> /Ar @ 950°C		
CW (Ciclo 1 y 2)	2%	5%	8%	2%	5%	8%	2%	5%	8%
CW-Ni (Ciclo 1 y 2)	2%	5%	8%	2%	5%	8%	2%	5%	8%
CW-La (Ciclo 1 y 2)	2%	5%	8%	2%	5%	8%	2%	5%	8%

El procedimiento experimental es como se describe a continuación: se coloca la muestra en un micro-plato de platino y se calienta hasta la temperatura deseada bajo una atmósfera de argón. Una vez que se alcanza la temperatura de reacción se introduce la mezcla de gas CH<sub>4</sub>/Ar. La reacción comienza y el seguimiento de esta se aprecia mediante la disminución de peso con respecto al tiempo.

### 3.- Resultados y Discusión

#### 3.1 Velocidad Global de Reacción

En un termograma de TGA donde se presenta el cambio de peso % (M/Mo) vs tiempo (t) se puede estimar de una manera razonable la velocidad inicial de reacción asumiendo que esta es proporcional a la pendiente de la curva en la región lineal de ésta. Las velocidades de reacción iniciales fueron evaluadas para cada una de las 54 pruebas que se realizaron (27 en cada ciclo, dos ciclos redox), tres materiales: CW, CW-Ni y CW-La, tres temperaturas: 850, 900 y 950°C y tres concentraciones: 2, 5 y 8% CH<sub>4</sub>/Ar).

De acuerdo a la ecuación general de reacción esta velocidad inicial es igual a la siguiente expresión:

$$r_A = k C_A^n \quad (3)$$

donde  $k$  es la constante de reacción,  $C_A$  es la concentración de CH<sub>4</sub> en fracción molar y  $n$  es el orden de reacción con respecto a  $C_A$ .

### 3.2 Orden de Reacción

La Figura 1 presenta el cálculo del orden de reacción para el transportador de oxígeno CW para el primero y segundo ciclo redox con respecto a la concentración de metano evaluado bajo las condiciones de reacción descritas en la sección experimental. En esta Figura se grafica el logaritmo de la velocidad de reacción vs el logaritmo de la concentración de metano. Mientras que los resultados de la regresión lineal generan la ordenada a la abscisa que representa la constante de reacción ( $k$ ) y la pendiente ( $n$ ) el orden de reacción a dicha temperatura.

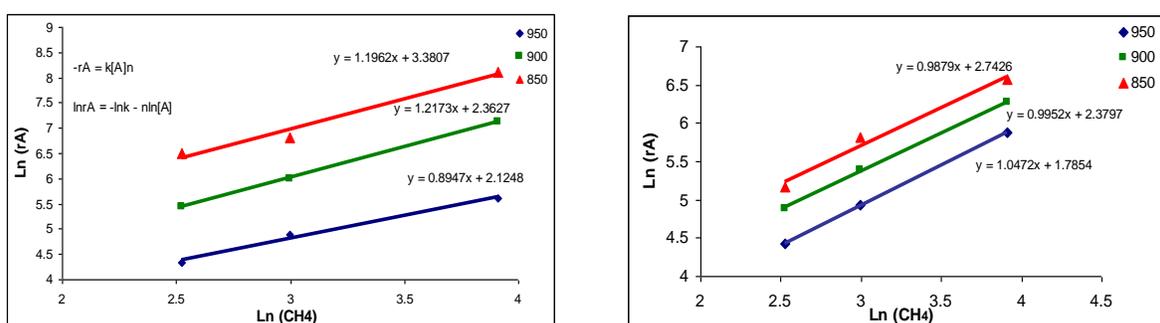


Figura 1. Cálculo del orden de reacción en CW 1er (izquierda) y 2do (derecha) ciclos

De acuerdo a la Figura 1 el orden de reacción  $n$  para el CW en el primer ciclo varía entre 0.89 y 1.21 y para el segundo ciclo entre 0.98 a 1.05. Por lo que se puede considerar que el orden de reacción global es de uno para ambos ciclos.

En lo que concierne a la literatura relacionada con el paso de reducción del  $\text{CoWO}_4$ , existen estudios que se relacionan con la reducción del  $\text{WO}_3$  con metano, monóxido de carbono, carbón, además en algunos casos con mezclas de  $\text{H}_2/\text{C}$  [38-41]. Sim [38] efectuó un estudio cinético de la reducción de  $\text{WO}_3$  con metano a partir de TPR y concluye que el paso inicial de la reducción es el de  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}$ , siendo esta reacción descrita por el modelo de decaimiento unimolecular, el cual se caracteriza por presentar una cinética de primer orden, de acuerdo a como describe el modelo Dunbar et al. [42]. Sin embargo, Venables y Brown [39-41] estudiaron la reducción de  $\text{WO}_3$  con monóxido de carbono, carbón, mezclas de  $\text{H}_2/\text{C}$  y concluyeron que el paso inicial de las tres reacciones eran de orden cero. Recientemente, se ha reportado [34] que la reducción del  $\text{CoWO}_4$  con metano

sigue la siguiente secuencia:  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ ,  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$  y finalmente  $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ . Además, Khoshandam et al. [42] reportan que la reducción del CoO con metano sigue una cinética de primer orden. Lo anterior puede ser relacionado con el primer paso de la reducción del  $\text{CoWO}_4$  ( $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ ) por lo que los resultados reportados concuerdan con el orden de reacción calculado a partir de los resultados de la Figura 1, tanto para el primero como para el segundo ciclo redox.

Por otro lado, la Figura 2 muestra el cálculo del orden de reacción para las muestras que se promovieron con Ni (CW-Ni) para el primero (izquierda) y segundo ciclos (derecha). Para el primer ciclo el orden de reacción varía entre 0.86 y 1.02 y para el segundo ciclo de 0.90-0.91 con una buena correlación lineal para todas las muestras. Por lo tanto aquí también se puede considerar que el orden de reacción de acuerdo a la cinética global inicial es aproximadamente de orden uno.

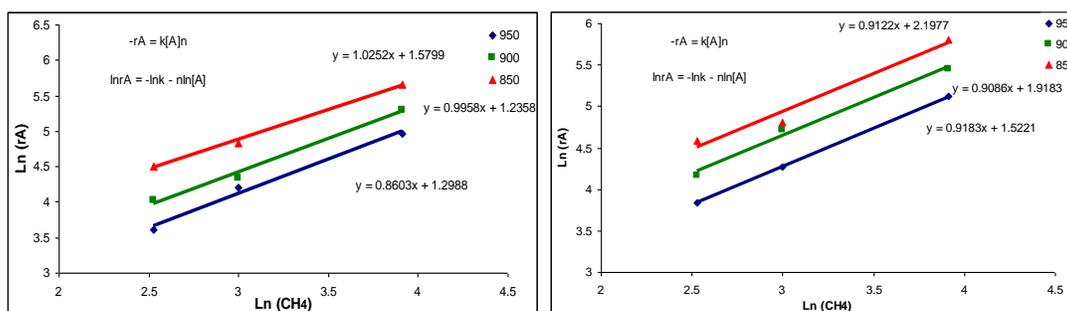


Figura 2. Cálculo del orden de reacción en CW-Ni, 1er (izquierda) y 2do (derecha) ciclos

En la literatura se reporta que el Ni presenta actividad catalítica hacia la oxidación parcial del metano. Su efecto se traduce al incrementar la conversión del metano y promover la difusión del carbón adsorbido sobre su superficie propiciando la formación de CO [44]. La superficie del Ni como catalizador específicamente se ha reportado que promueve la descomposición del  $\text{CH}_4$  y tiene una acción selectiva hacia la formación de gas de síntesis [45-48]. Por lo tanto es de esperarse que el Ni provoque el incremento en la velocidad de reacción por su efecto catalítico.

La Figura 3 presenta el cálculo del orden de reacción para la muestra promovida con  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CW-La). En esta Figura se presenta la gráfica de  $\ln r_A$  vs  $\ln[\text{CH}_4]$  para el primero

(izquierda) y segundo ciclos (derecha). Para el primer ciclo el orden de reacción varía entre 1.02 y 1.05 y para el segundo ciclo de 0.93-0.97 con una buena correlación lineal para todas las muestras. Por lo tanto aquí también se puede concluir que el orden de reacción de acuerdo a la cinética global inicial es aproximadamente de orden uno.

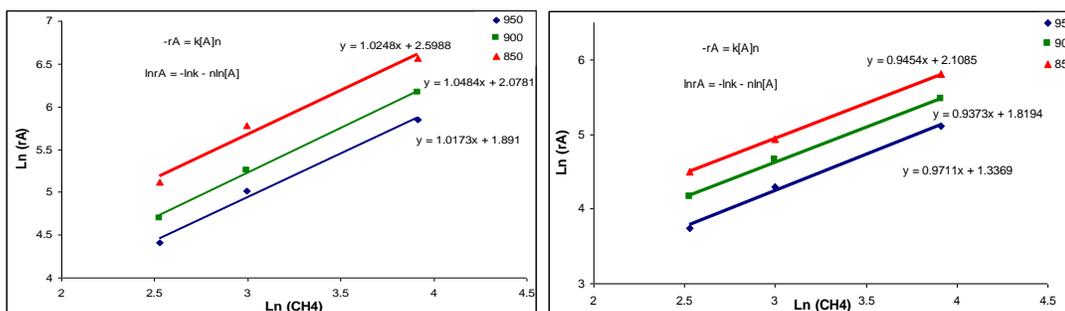


Figura 3. Cálculo del orden de reacción en CW-La, 1er (izquierda) y 2do (derecha) ciclos

### 3.3 Constante de Reacción $k$

Las constantes de reacción se obtienen de la intersección con la abscisa de la recta generada a cada temperatura ( $\ln r_A = \ln k + n \ln[CH_4]$ ). Los valores calculados en base a las Figura 1 a 3 para el primer ciclo se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2 resultados de valores de  $k$  de las muestras estudiadas en el primer ciclo

Muestra 1er ciclo	Constante de velocidad de reacción, $k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^{-03}$		
	950°C	900°C	850°C
CW	1.6	0.5	0.2
CW-La	1.7	1.1	0.5
CW-Ni	3.2	1.9	1.2

La constante de velocidad nos proporciona una forma de comparar la velocidad de reacción a diferentes temperaturas. Por ejemplo para el primer ciclo, para la muestra CW el incremento de temperatura desde 850 a 950°C representa un aumento en la constante de reacción ( $k$ ) de 8 veces y solo de 3.2 veces más rápida de 900 a 950°C. Sin embargo, para las muestras CW-La y CW-Ni un aumento en la temperatura de 850 a 950°C solo representa un aumento de 3.4 y de 2.6 veces desde 900 a 950°C. Por lo que se puede deducir de estos valores que el efecto de la temperatura con respecto a la constante de

reacción es mucho más grande para la muestra base (CW) que para cualquiera de las muestras promovidas (CW-Ni y CW-La), mientras que entre ellas, aunque existe, el efecto de la temperatura es menor.

También la Tabla 2 nos permite comparar la constante entre muestras a la misma temperatura. Por ejemplo si se comparan los valores de  $k$  a  $950^{\circ}\text{C}$  se puede apreciar que la diferencia entre la muestra CW y CW-La es marginal, lo que nos indica que a una misma temperatura la influencia del promotor de  $\text{La}_2\text{O}_3$  fue casi nula con respecto a la base (CW). Sin embargo, este efecto es diferente para temperaturas menores a  $950^{\circ}\text{C}$ , ya que a  $900$  y  $850^{\circ}\text{C}$  el aumento de  $k$  de la muestra CW-La con respecto a CW varía entre 2.2 a 2.5 veces. Por lo que se concluye que si existe un efecto de promoción del aumento de cinética en la muestra de CW-La y este es solo significativo a temperaturas menores a  $950^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado para el caso de la muestra CW-Ni el efecto de promoción del aumento en la cinética ( $k$ ) es muy evidente, ya que este se presenta en todo el rango de temperatura ( $850$ - $950^{\circ}\text{C}$ ) con un aumento en el valor de  $k$  del doble a  $950^{\circ}\text{C}$  hasta de 6 veces a  $850^{\circ}\text{C}$  con respecto a la muestra base, CW. Aquí también aplica lo observado con anterioridad, que el efecto de promoción del Ni en el CW es más fuerte a temperaturas menores de  $950^{\circ}\text{C}$ .

La Tabla 3 se presenta los valores de la constante de reacción para las muestras en estudio durante el segundo ciclo de reducción.

*Tabla 3 resultados de valores de  $k$  de las muestras estudiadas en el segundo ciclo*

Muestra 2o ciclo	Constante de velocidad de reacción $k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^{-03}$		
	$950^{\circ}\text{C}$	$900^{\circ}\text{C}$	$850^{\circ}\text{C}$
CW	1.5	1.0	0.7
CW-La	2.9	1.9	1.1
CW-Ni	3.0	2.0	1.3

De esta Tabla se puede apreciar que a diferencia del primer ciclo, es evidente la influencia de los promotores de Ni y  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre la muestra CW base, la cual se refleja en la constante de reacción a todas las temperaturas, inclusive a  $950^{\circ}\text{C}$ , la cual alcanza un valor

de aproximadamente el doble tanto de CW-La y CW-Ni con respecto a CW. Esto puede explicarse debido a que después del primer ciclo, de acuerdo con los resultados de De los Ríos et al., [49] donde sus cálculos termodinámicos prevén que a temperaturas mayores de 700°C la regeneración con vapor de agua del Co + W deja una parte mínima de Co sin regenerar a CoWO<sub>4</sub>. Esta especie Co entonces actúa como un catalizador adicional de la reacción de oxidación parcial de metano [35] generando una mayor cinética (k) que en el primer ciclo. Este fenómeno se puede observar comparando los valores del segundo ciclo con respecto al primero, especialmente en la muestra base (CW) a temperaturas menores de 950°C y se acentúa en el caso de la muestra de CW-La, mientras que en el caso de las muestras CW-Ni tiene un efecto casi nulo, ya que esta muestra ya incluye una especie química que actúa como catalizador, el cual es el Ni.

### 3.4 Energía de Activación

Una vez determinados los valores de las constantes de reacción ( $k$ ) y del orden de reacción se procede al cálculo de la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A_o e^{(EA/RT)} \quad (4)$$

La Figura 4 presenta la grafica de Arrhenius ( $\ln k$  vs  $1/T$ ) para los tres transportadores de oxígeno (CW, CW-La y CW-Ni).

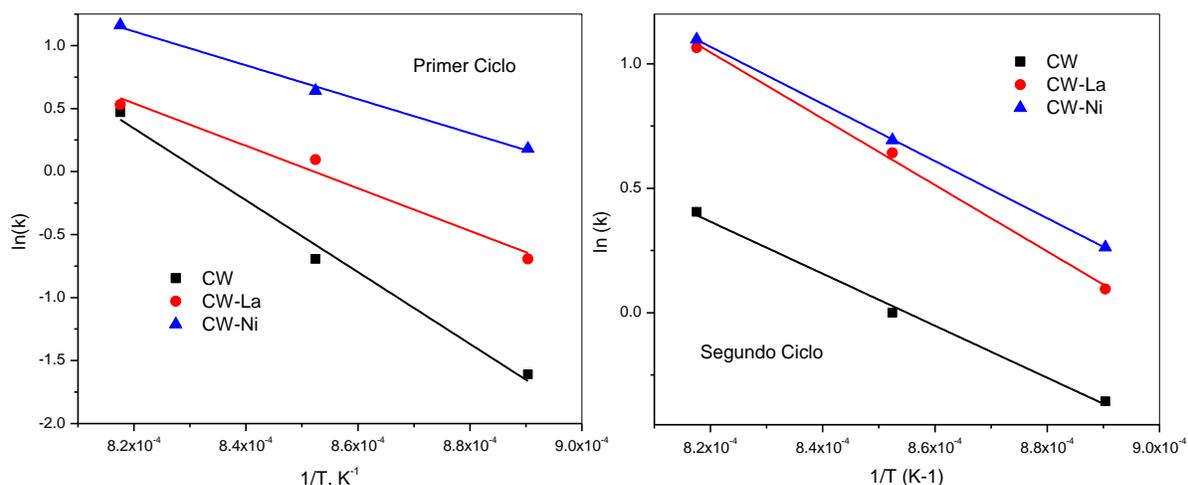


Figura 4. Energías de Activación para CW, CW-La y CW-Ni, 1ero y 2ndo ciclo

En esta Figura se puede observar que la mayor energía de activación (pendiente) la presenta la muestra base CW con un 52.8 Kcal/mol. Es útil hacer la comparación con energías de activación reportadas en la literatura para otros óxidos metálicos similares. Por ejemplo la reducción con metano del NiO presenta una  $E_A = 63.9$  Kcal/mol en un rango de temperatura de 750-1000°C [50], mientras que para el ZnO se encontró un valor de  $E_A = 67.09$  Kcal/mol en un rango de temperatura de 87-930°C [51]. Y para el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> su reducción con metano presenta un valor de  $E_A = 52.7$  Kcal/mol en un rango de temperatura de 875-950°C [52]. Todos los valores anteriores están en el mismo orden de magnitud que el que se encontró para el CW y comparado con el valor de una energía de activación aparente que por convención se considera que es característica de una reacción controlada por la reacción química superficial  $E_A \approx 18-20$  Kcal/mol [53], este es mayor. Por lo que se puede asumir que la cinética reducción del CW es también controlada por este fenómeno.

Adicionalmente, los resultados de la Figura 4 permiten apreciar que la presencia del Ni como catalizador y del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el otro como promotor para evitar la depositación de carbón (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tienen un efecto positivo en la cinética de reacción ya que provoca una reducción de la energía de activación del 38% tanto para el CW-Ni ( $E_A = 32$  Kcal/mol) como para el CW-La ( $E_A = 33.4$  Kcal/mol) con respecto al CW, lo cual prueba el efecto catalítico del Ni en el CW.

La Tabla 4 muestra los valores de energías de activación calculados de las graficas de Arrhenius a partir de la Figura 4, tanto para el primero como para el segundo ciclo redox.

*Tabla 4 resultados de valores de  $E_A$  de las muestras estudiadas en dos ciclos*

Muestra	1er ciclo		
	CW	CW-Ni	CW-La
$E_A$ (KCal/mol)	<b>52.8</b>	<b>32</b>	<b>33.4</b>
	2do ciclo		
$E_A$ (KCal/mol)	<b>36.1</b>	<b>22.7</b>	<b>26.6</b>

En esta Tabla se puede apreciar el mismo efecto ya comentado en la sección del cálculo de la constante de reacción. En donde el efecto del Co remanente después de la oxidación del primer ciclo hace que la muestra base CW presente una energía de activación mucho menor que la que presenta en el primer ciclo (una reducción del 68%) en donde presumiblemente éste Co sin reaccionar actúa como catalizador de oxidación parcial como se explico anteriormente. Mientras que el efecto en la muestra de Ni solo es de un 29% y de un 20% en CW-La. Sin embargo, aun en el segundo ciclo se puede apreciar un efecto de promoción tanto del Ni como del  $\text{La}_2\text{O}_3$  con respecto al CW, ya que las energías de activación de los materiales promovidos siguen siendo menores que la del material base (CW).

Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos, las expresiones de cinética global para cada uno de los TDO se expresan de la siguiente manera:

Para el primer ciclo:

$$-r_A[\text{CW}(1)] = 1.98E + 10 \exp \left( -52.8 / RT \right) \bar{y}_{\text{CH}_4} \quad (5)$$

$$-r_A[\text{CW} - \text{La}(1)] = 1.75E + 06 \exp \left( -33.4 / RT \right) \bar{y}_{\text{CH}_4} \quad (6)$$

$$-r_A[\text{CW} - \text{Ni}(1)] = 1.98E + 10 \exp \left( -32 / RT \right) \bar{y}_{\text{CH}_4} \quad (7)$$

Para el segundo ciclo:

$$-r_A[\text{CW}(2)] = 7.61E + 03 \exp \left( -36.1 / RT \right) \bar{y}_{\text{CH}_4} \quad (8)$$

$$-r_A[\text{CW} - \text{La}(2)] = 157.9E + 03 \exp \left( -26.6 / RT \right) \bar{y}_{\text{CH}_4} \quad (9)$$

$$-r_A[\text{CW} - \text{Ni}(2)] = 38.84E + 03 \exp \left( -22.7 / RT \right) \bar{y}_{\text{CH}_4} \quad (10)$$

#### 4.- Conclusiones

La velocidad inicial de reacción se obtuvo mediante el cálculo de la pendiente de la señal del cambio de masa vs tiempo del TGA en la región lineal. Se presentó un fuerte efecto de la temperatura y la concentración de metano sobre la velocidad inicial de reacción. Los resultados indican una cinética global de primer orden con respecto a la concentración de  $\text{CH}_4$  para los tres materiales (CW, CW-Ni y CW-La). Las energías de activación durante el

primer ciclo para las muestras CW, CW-Ni y CW-La fueron de 52.8, 32 y 33.4 Kcal/mol, respectivamente, reflejando la influencia que tienen los promotores de Ni y La en una mayor cinética global de reacción con respecto al material base CoWO<sub>4</sub>. Durante el segundo ciclo de reducción el cobalto metálico (Co) remanente (sin oxidar) es presumiblemente responsable del aumento de la cinética de reacción inicial y consecuentemente de la disminución de las energías de activación con respecto al primer ciclo de reducción. Estos valores de energías de activación aparente indican que la reacción es controlada por la reacción química superficial.

## 5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por los fondos proveídos para la realización de este trabajo bajo el proyecto SEP-CONACY No. 40356. Así como al Ing. Enrique Torres por su invaluable apoyo en la realización de las mediciones experimentales.

## 6.- Referencias

- [1] World Nuclear Association, Transport and the Hydrogen Economy, disponible en <http://www.world-nuclear.org/info/inf70.html>, June (2010).
- [2] Leeds researchers fuelling the “hydrogen economy”, disponible en: [http://reporter.leeds.ac.uk/press\\_releases/current/biodiesel.htm](http://reporter.leeds.ac.uk/press_releases/current/biodiesel.htm) , November (2007)
- [3] Bauer S. H., Javanovic S., Yu C.L., Cheng H.Z., *Energy Fuels*, 11, 1204-1218 (1997).
- [4] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. Kharas, J. H. Lunsford. *J. Catal.*, 132, 1, 117 (1991).
- [5] S. S. Bharadwaj, L. D. Schmidt, *J. Catal.*, 146, 1, 11 (1994).
- [6] M. I. Sosa Vázquez, M. D. Delgado Vigil, J. Salinas Gutiérrez, V. Collins Martínez A. López Ortiz, *J New Mater Electrochem Syst.*, 12, 029-034 (2009).
- [7] D. Xiaoping, Y. Changchun, L. Ranjia, W. Qiong, *Journal of Rare Earths*, 26, 76-80, (2008).
- [8] T. J. Mazanec, T. L. Cable, “Electrocatalytic oxidative dehydrogenation of saturated hydrocarbons to unsaturated hydrocarbons”, US Patent 4,933,054 (1990).
- [9] Z. P. Shao, W. S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. H. Tong, G. X. Xiong, *J. Membrane Sci.*, 172, 1-2, 177 (2000).
- [10] Z. T. Wu, W. Q. Jin, N. P. Xu, *J. Membrane Sci.*, 279, 1-2, 320 (2006).
- [11] X. P. Dai, R. J. Li, C. C. Yu, Z. P. Hao, *J. Phys. Chem. B*, 110, 45, 22525 (2006).

- [12] T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, K. I. Shimizu, *Energy*, 28, 11, 1055 (2003).
- [13] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, *J. Catal.*, 175, 2, 152 (1998).
- [14] K. Otsuka, Y. Wang, M. Nakamura, *Appl. Catal. A*, 183, 2, 317 (1999).
- [15] M. Fathi, E. Bjorgum, T. Viig, A. Rokstad, *Catal. Today*, 63, 2-4, 489 (2000).
- [16] X. P. Dai, Q. Wu, R. J. Li, C. C. Yu, Z. P. Hao, *J. Phys. Chem. B*, 110, 5, 1, 25856 (2006).
- [17] Q. Zafar, T. Mattisson, B. Gevert, *Energy Fuels* 20, 34–44 (2006).
- [18] K. E. Sedor, M. M. Hossain, H.I de Lasa, *Chem Eng Sci.*, 63, 11, 2994–3007 (2008).
- [19] M. M. Hossain, K. E. Sedor, de Lasa, H. I. *Chem Eng Sci.*, 62, 5464–5472 (2007).
- [20] T. Mattisson, M. Johansson, M. Lyngfelt, *Energy Fuel*, 17, 643–651 (2003).
- [21] T. Mattisson, , M. Johansson, M. Lyngfelt, *Energy Fuel* 18, 628–637 (2004).
- [22] T. Mattisson, , M. Johansson, M. Lyngfelt, *Fuel* 85, 736–747 (2006).
- [23] P. Cho, T. Mattisson, M. Lyngfelt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 968–977 (2006).
- [24] L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, J. Celaya, J. M. Palacios, J. Adanez, *Fuel* 86, 1036–1045 (2007).
- [25] A. Abad, T. Mattisson, M. Lyngfelt, A. Ryden, *Fuel* 85, 1174–1185 (2006).
- [26] A. Abad, J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L. de Diego, P. Gayan, J. Celaya, *Chem Eng Sci.*, 62, 533–549 (2007).
- [27] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Johansson, *Fuel* 86, 1021–1035 (2007).
- [28] A. Steinfeld, A. Frei, P. Kuhn, D. Wuillemin, *Int J Hydrog Energy*, 20, 10, 793–804 (1995).
- [29] A. Steinfeld, M. Brack, A. Meier, A. Weidenkaff A, D. A. Wuillemin, *Energy*, 23, 10, 803–14 (1998).
- [30] T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu, Y. Kitayama, *Energy*, 25 411–425 (2000).
- [31] R. Sime, J. Kuehni, L. Dsouza, E. Elizondo, S. Biollaz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, 491 (2003).
- [32] J. Wolf, J. Yan, *Int J Energy Res*, 29, 739–53 (2005).
- [33] P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, V. Piccolo, *Int J Hydrogen Energy*, 33, 2233–45 (2008).
- [34] T. De Los Ríos-Castillo, L. Cortez Palacios, S. Aquino De los Ríos,, M. D. Delgado Vigil, J. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins Martínez, *J New Mater Electrochem Syst.*, 12, 055-061 (2009).

- [35] T. Zhu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl Catal A*, 208, 403-417 (2001).
- [36] L. A. Fonseca Lucredio, G. Jerkiewickz, G., E. Moreira Assaf, *Appl Catal A*, 333, 90-95 (2007).
- [37] S. M. Montemayor, A. F. Fuentes, *Ceram. Int.* 30, 393 (2004).
- [38] A. g. Sim, Reduction-Oxidation Cycling of Metal Oxides For Hydrogen Production, Ph. D. Thesis, School of Chemical Engineering, The University of New South Wales Australia, April (2010).
- [39] D. S. Venables, M. E. Brown, *Thermochim. Acta*, 291, 131-140 (1997)
- [40] D. S. Venables, M. E. Brown, *Thermochim. Acta*, 285, 361-382 (1996)
- [41] D. S. Venables, M. E. Brown, *Thermochim. Acta*, 282-283, 251-264 (1996)
- [42] R. C. Dunbar, T. B. McMahon, *Science*, 279, 5348, 194-197 (1998).
- [43] B. Khoshandam, R.V. Kumar, and E. Jamshidi, *Metall. Mater. Trans. B*, 35B, 825 (2004).
- [44] D. Wen-Sheng, J. Ki-Won, R. Hyun-Seog, L. Zhong-Wen, P. Sang-Eon, *Catal. Lett.*, 78, 1-4 (2002).
- [45] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, *J Power Sources*, 87, 28-38 (2000).
- [46] J. Dias, J. M. Assaf, *J Power Sources*, 137, 264-8 (2004).
- [47] S. Q. Chen, Y. Liu, *Int J Hydrogen Energy*, 34, 4735-46 (2009).
- [48] J. Bessières, A. Bessières, J. J. Heizmann, *Int J Hydrogen Energy*, 5, 6, 585-595 (1980).
- [49] T. De Los Ríos-Castillo, M. D. Delgado Vigil, A. López Ortiz, V. Collins Martínez, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 5, A30 (2007).
- [50] R. Alizadeh, E. Jamshidi, H. Ale-Ebrahim, *Chem. Eng. Technol.*, 30, 8, 1123-1128 (2007).
- [51] H. Ale Ebrahim, E. Jamshidi, *Trans. Inst. Chem. Eng. A*, 79, 62 (2001).
- [52] D. Ghosh, A. Ghosh, *I.S.I.J Transactions* 26, 186-193, (1986).
- [53] G. F. Froment, K.B. Bischoff, *Chemical Reaction Analysis and Design*, 2nd Edn. Jhon Wiley & Sons, New York. (1990).