

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL $\text{CoWO}_4$ COMO MATERIAL DONADOR DE OXÍGENO MEDIANTE CICLOS REDOX PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

Thelma De Los Ríos Castillo, Rubén Castañeda Balderas, Manuel Delgado Vigil, Virginia Collins Martínez, Alejandro López Ortiz

CIMAV, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.  
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México

Tel y Fax: (614) 4391130, [thelma.delosrios@cimav.edu.mx](mailto:thelma.delosrios@cimav.edu.mx)

### RESUMEN

En el presente trabajo se propone un esquema de reacciones de oxidación-reducción para la producción de gas de síntesis como alternativa al proceso de oxidación parcial de metano (POX) convencional. Mediante la ayuda de un análisis termodinámico se encontró que el espinel  $\text{CoWO}_4$  factible de ser un nuevo material donador de oxígeno, capaz de reducirse con metano (15%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ ) y reoxidarse con vapor de agua (30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ ) para producir gas de síntesis e hidrógeno en cada paso de reacción (redox), respectivamente. Dicho análisis también determinó la posibilidad de producir  $\text{H}_2$  durante la regeneración del  $\text{CoWO}_4$  mediante la oxidación de las especies reducidas (Co y W) con vapor de agua. La síntesis del  $\text{CoWO}_4$  fue llevada a cabo mediante la técnica de reacción en estado sólido. La caracterización del espinel se efectuó mediante: DRX, MEB y tamaño de partícula (por láser). El seguimiento de los ciclos redox se realizó mediante análisis termogravimétricos (TGA). La estabilidad térmica del  $\text{CoWO}_4$  fue probada mediante la exposición del material a diez ciclos redox consecutivos ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ ) a  $850^\circ\text{C}$ . Los resultados indican que el  $\text{CoWO}_4$  no muestra una pérdida significativa de actividad. Este comportamiento estable es asociado a la estructura del material, la cual permite la fijación de los metales activos (Co y W) mediante la estructura espinel, inhibiendo la nucleación y migración de la partícula; las cuales son las principales causas de sinterización como consecuencia de la exposición de estos materiales al vapor de agua a altas temperaturas. La adición de Ni al  $\text{CoWO}_4$  como promotor mediante la técnica de impregnación incipiente permitió el incremento de la cinética de reducción así como la conversión durante la etapa de reducción del  $\text{CoWO}_4$  con  $\text{CH}_4$  este aumento fue del 20% en conversión del óxido metálico con respecto al  $\text{CoWO}_4$ .

## 1.- Introducción

Hoy en día la mezcla de hidrógeno y el monóxido de carbono es una fuente de alimentación sumamente importante para diversos procesos químicos con aplicaciones industriales. Esta mezcla comúnmente llamada “gas de síntesis” es la base para el proceso Fischer Tropsch (F.T.), en el que esta mezcla se transforma en hidrocarburos líquidos los cuales son base para producir diversos sustitutos sintéticos del petróleo como aceites lubricantes y combustibles sintéticos. En la actualidad este proceso tiene una importancia estratégica al impulsar la síntesis de algunos químicos de alto valor industrial y comercial<sup>1</sup>. Recientemente, la creciente demanda de químicos derivados del gas de síntesis ha permitido el avance de procesos tales como Fischer Tropsch y la síntesis de amoníaco y metanol.

En la actualidad la fuente mas común de gas de síntesis proviene de los hidrocarburos y en particular del gas natural que se produce mediante la reformación de metano (SMR), proceso basado en una reacción altamente endotérmica ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ,  $\Delta H^\circ_{298} = +206 \text{ KJ/mol}$ ), la cual requiere suministrar calor adicional, el cual hace a este proceso económicamente y energéticamente intenso. Además la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  producto se presenta alrededor de 3, la cual es alta para los requerimientos del proceso F. T. y las reacciones de síntesis de metanol y amoníaco.

La oxidación parcial catalítica (POX) y la reformación autotérmica (ATR) son los procesos más atractivos para la producción de gas de síntesis. Esto es debido a que el primero hace uso de la oxidación de metano mediante una reacción moderadamente exotérmica ( $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ ,  $\Delta H^\circ_{298} = -36 \text{ kJ/mol}$ ), produciendo una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2, la cual es muy conveniente tomando en cuenta las síntesis subsiguientes<sup>2</sup>, mientras que la ATR integra a los procesos POX y SMR en uno solo.

Además algunos otros atributos del proceso POX son: bajos requerimientos de energía, debido al tipo de reacción exotérmica, bajos consumos específicos debido a las altas velocidades espaciales del gas (al menos un orden de magnitud más grande que el proceso SMR) y la facilidad de regular la relación  $\text{CO}/\text{H}_2$  mediante el control de la relación de alimentación  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  y a la recirculación del  $\text{CO}_2$ <sup>3</sup>.

Sin embargo, POX es una tecnología ya conocida y establecida a nivel industrial que opera a altas temperaturas (900-1000°C) y la necesidad de utilizar una fuente de alta pureza de oxígeno (planta de purificación de aire en sitio), hace que esta tecnología sea extremadamente costosa. A su vez, ha sido reportado que el uso de ciertos catalizadores favorecen la formación del gas de síntesis mediante la reacción del metano y el oxígeno<sup>4</sup>.

En experimentos recientes se ha puesto énfasis en la reacción entre el metano y los óxidos metálicos (materiales sólidos) donadores de oxígeno. Estudios demuestran que el oxígeno acumulado en muestras de platino oxidado presenta alta actividad para la oxidación parcial de metano a gas de síntesis y al mismo tiempo, baja actividad hacia la oxidación del CO e H<sub>2</sub><sup>5</sup>. El oxígeno disuelto en una matriz de platino se encontró que era menos reactivo que el suministrado de forma gaseosa. Desafortunadamente el platino es un material muy costoso para ser usado bajo este principio, además se necesitarían grandes cantidades de este material si se quisiera utilizar como material donador de oxígeno.

El Cerio también ha sido usado para almacenar y liberar oxígeno en distintas aplicaciones<sup>6, 7, 8, 9</sup>. Otsuka y otros<sup>10, 11</sup> estudiaron la reacción entre el metano y el CeO<sub>2</sub> y reportaron que cuando óxidos metálicos basados en cerio donadores de oxígeno reaccionan con metano, estos pueden producir gas de síntesis.

### 1.1 El Proceso POX-Redox

Como resultado de las investigaciones de Takenata et. al.<sup>14</sup>, los estudios mas recientes en esta área han sido enfocados en el uso de un material donador de oxígeno como sustituto del oxígeno “puro” requerido para el proceso POX, a tal modificación se le conoce como proceso POX-MeO<sup>15</sup>. En el primer paso de este proceso, el oxígeno requerido es suministrado mediante un óxido metálico (MeO) que almacena oxígeno, mismo que se libera en bajo una atmósfera de metano (CH<sub>4</sub> + MeO = CO + H<sub>2</sub> + Me), produciendo gas de síntesis. En el segundo paso el metal reducido (Me) es reoxidado usando vapor de agua (Me + H<sub>2</sub>O = MeO + H<sub>2</sub>) generando hidrógeno adicional al paso de reducción<sup>16</sup>.

Entre las principales ventajas del proceso POX-MeO sobre el proceso POX para la producción de gas de síntesis se encuentran: el aumento de la producción de hidrógeno mediante el uso de agua en el paso de re-oxidación del Me, la eliminación de una planta de oxígeno “en sitio” y la reducción de la temperatura de reacción (menores a 900°C) resultando en ahorros de energía y por lo tanto en costos de operación más bajos.

Algunos estudios en este campo<sup>17, 18, 19</sup> no han especificado datos en relación con la estabilidad y durabilidad del óxido metálico (MeO) cuando este es expuesto a altas temperaturas y atmósferas de óxido-reducción en repetidas ocasiones de manera cíclica. Estas condiciones provocan en el MeO pérdida de actividad, misma que se encuentra relacionada con el proceso de sinterización que se va desarrollando en el óxido al ser expuesto a las altas temperaturas que este proceso requiere.

De esta manera, estudios realizados en esta área han encontrado que hay dos aspectos importantes que habrá que desarrollar para que un óxido metálico funcione como el material donador de oxígeno requerido para el

proceso POX-MeO, estos son: a) la estabilidad térmica del material, la cual consiste en mantenerse activo a pesar de la exposición del mismo a altas temperaturas y b) la capacidad del material para liberar y almacenar oxígeno de manera cíclica, a fin de producir gas de síntesis en un primer paso e hidrógeno en el segundo al ser reoxidado con vapor de agua.

Por otro lado, la estabilización de los óxidos metálicos ha sido ampliamente estudiada en el desarrollo de los catalizadores de tres vías utilizados en los vehículos equipados con convertidores catalíticos. Sobukawa<sup>20</sup> y Nagai<sup>21</sup> reportan una estabilización térmica superior y un incremento en las propiedades almacenadoras/donadoras de oxígeno para la mezcla Ce-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La estabilización del óxido mixto se alcanza mediante el uso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual funciona como una barrera sólida a la difusión entre las partículas de la solución sólida activa (Ce-ZrO<sub>2</sub>) que inhibe el proceso de sinterización.

La estabilización térmica de los óxidos metálicos para el proceso POX-MeO ha sido el centro de varias investigaciones recientes<sup>14, 16, 22</sup>. Sin embargo, falta mucho trabajo por realizar con el fin de reducir el proceso de sinterización que se presenta en el material donador de oxígeno.

En lo relacionado con el incremento en la producción del gas de síntesis y el aumento en la capacidad de almacenamiento/liberación de oxígeno por el óxido metálico Takenaka et. al.<sup>22</sup> ha propuesto el uso del Ni-Cr-FeOx, donde el Ni fue adicionado para actuar como promotor a fin de incrementar la oxidación parcial de metano. Estos investigadores encontraron que la presencia del Ni claramente aumenta la producción del gas de síntesis en el paso de reducción. Sin embargo, también en el resultado de su investigación se observa una clara evidencia de sinterización del óxido metálico mixto después del primer ciclo redox.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo de investigación es estudiar el comportamiento y la estabilidad térmica que presenta el CoWO<sub>4</sub> como material donador de oxígeno en condiciones aceleradas de sinterización (800°C) en ciclos redox alternados de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y su reactividad con metano mediante ciclos redox de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O. Además de determinar el efecto de la adición de Ni al CoWO<sub>4</sub> como un promotor hacia la POX que permita incrementar su reactividad durante el paso de reducción.

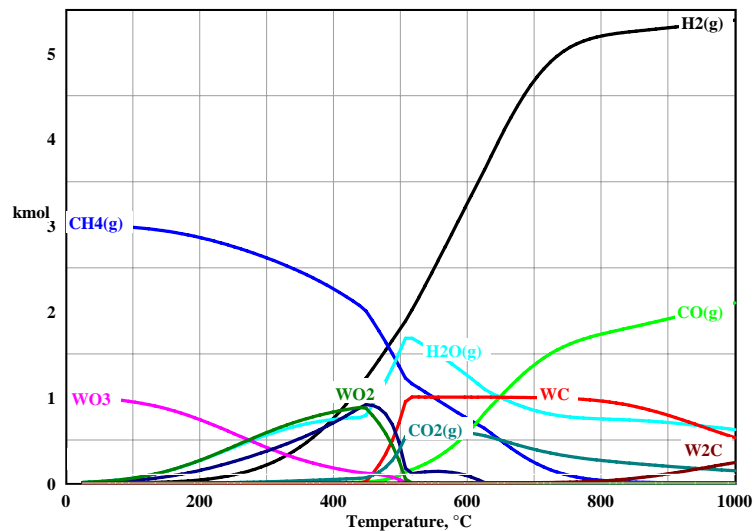
## 2.- Análisis Termodinámico

El análisis termodinámico fue elaborado usando el software HSC Chemistry 5.1<sup>23</sup>. HSC calcula la composición en el equilibrio de todas las posibles reacciones que son capaces de suceder dentro de determinado sistema termodinámico usando la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs.

Uno de los mayores retos que existen en el desempeño de los óxidos metálicos con fines a ser utilizados bajo el esquema de reacción POX-MeO debe ser su habilidad de reoxidarse partiendo de su estado metálico (reducido) y regresar a su forma de oxidada original mediante un ciclo redox.

El óxido de tungsteno por si solo ( $WO_3$ ) no ha sido reportado en la literatura como material donador de oxígeno a pesar de su capacidad para ser oxidado con vapor de agua partiendo de su estado metálico. Cálculos termodinámicos indican que la reducción del  $WO_3$  con metano y la regeneración del W con vapor de agua son posibles en un amplio rango de temperaturas de 0 a  $800^\circ C$ . Sin embargo, el hecho de que el  $WO_2$  y el  $WO_3$  sean factibles de ser reducidos con metano desde el punto de vista termodinámico, esto no asegura su uso como donador de oxígeno debido a durante el paso de reducción que se pueden formar otras especies que inhiben este proceso, particularmente especies carbonosas como carburos de tungsteno.

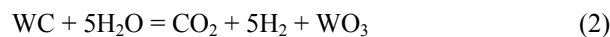
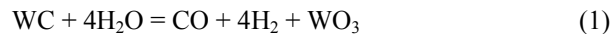
La Figura 1 describe la composición en el equilibrio de una mezcla inicial de 3 kmol de metano y 1 kmol de  $WO_3$ . Los resultados muestran la formación de  $WO_2$  y carbón (C) como especies sólidas en el rango de 0 a  $500^\circ C$ . Mientras mas alta sea la temperatura se van generando carburos de tungsteno (WC) como producto sólido. Este WC es formado probablemente como resultado de una combinación de especies de  $WO_2$  y C. Los resultados anteriores concuerdan con lo reportado por Lofberg et. al.,<sup>24</sup>.



**Figura 1.** Análisis termodinámico de la reducción con metano del  $WO_3$ .

Como se aprecia en la Figura 1 la producción de gas de síntesis es posible termodinámicamente hablando mediante el uso de  $WO_3$  como óxido donador de oxígeno. Sin embargo, la reoxidación del carburo de

tungsteno hacia óxido de tungsteno utilizando vapor de agua como agente oxidante para producir hidrógeno no es posible. Los valores calculados para la energía libre de Gibbs tanto para la reacción (1) como para la reacción (2) son positivos para un rango de temperatura de 0 a 1000°C. Además, la regeneración de las especies carbonosas con vapor de agua es poco probable debido a que este óxido resulta finalmente inadecuado para ser utilizado como material donador de oxígeno en ciclos de óxido-reducción.

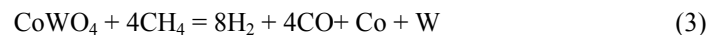


A pesar de que el óxido de tungsteno no funcione como óxido donador de oxígeno, en el presente estudio se propone al  $\text{CoWO}_4$ ; el cual no ha sido reportado en la literatura para su uso en esta aplicación. De esta forma se parte del análisis termodinámico para establecer la viabilidad del material propuesto en esta investigación para avalar su funcionamiento como donador-almacenador de oxígeno al ser sometido a ciclos redox.

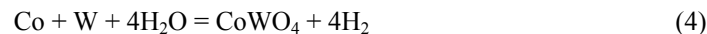
### 3.1. Sistema de reacción del $\text{CoWO}_4$

El sistema de reacciones propuestas utilizando al  $\text{CoWO}_4$  ( $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$ ) como material donador de oxígeno en el proceso POX-Meo es el siguiente:

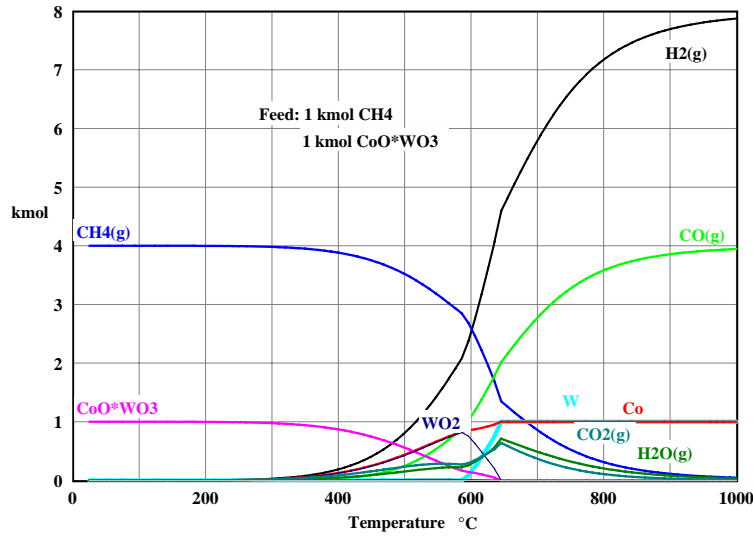
Reducción



Oxidación



Los resultados obtenidos bajo el método de composiciones en el equilibrio como función de la temperatura para el sistema de reacción  $\text{CH}_4/\text{CoWO}_4$  se muestran en la Figura 2. La alimentación inicial con relación molar  $\text{CH}_4/\text{CoWO}_4 = 4$  genera gas de síntesis en una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  igual a 2 en el rango de temperaturas de 700 a 900°C, la cual es comparable con la composición del producto típico de un proceso convencional de oxidación parcial<sup>25</sup>.



**Figura 2.** Análisis termodinámico de la reducción del  $\text{CoWO}_4$  con metano.

También podemos observar en la Figura 2 que la oxidación completa del metano es una probable que se lleve a cabo en este sistema. Esto es evidente cuando la producción de  $\text{CO}_2$  alcanza un valor máximo de 0.6 kmol a 650  $^\circ\text{C}$ .

La Figura 3 muestra resultados en el equilibrio para la regeneración del  $\text{CoWO}_4$  utilizando una relación molar inicial para  $\text{Co}/\text{W}/\text{H}_2\text{O} = 1/1/8$  kmols. La Figura 3 muestra claramente que la reoxidación completa del  $\text{Co}$  y el  $\text{W}$  hacia  $\text{CoWO}_4$  es posible en un rango de temperaturas de 300-600  $^\circ\text{C}$ . De acuerdo con estos resultados la producción de hidrógeno en esta región puede alcanzar valores tan altos de hasta de 4 kmol por kmol de  $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$  regenerado.

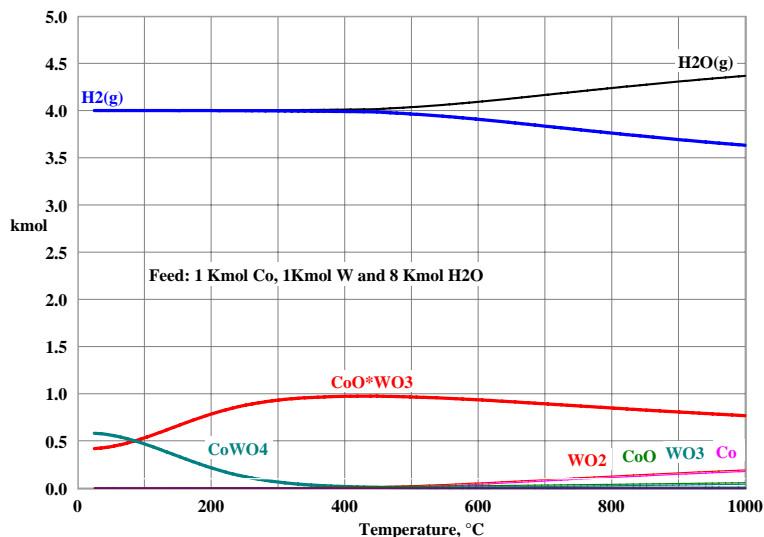


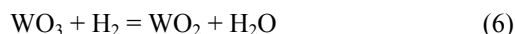
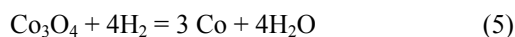
Figura 3. Análisis termodinámico de la regeneración del  $\text{CoWO}_4$  con vapor.

De acuerdo a los resultados mostrados en el análisis termodinámico previo el  $\text{CoWO}_4$  puede ser considerado como un buen candidato para ser usado como un material donador de oxígeno en ciclos redox consecutivos de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.- Experimental

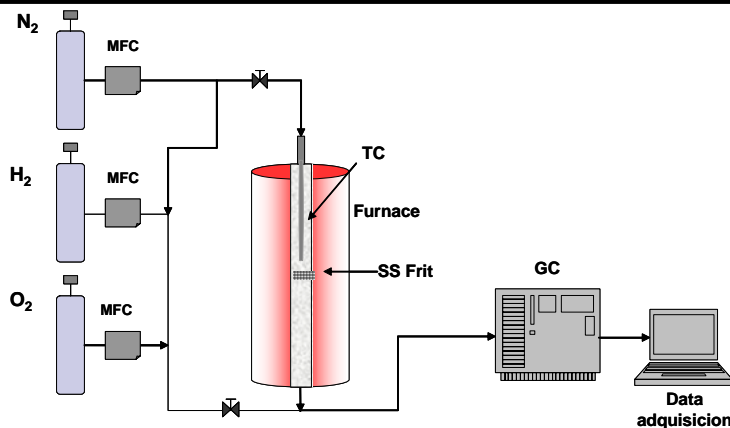
#### 3.1 Síntesis

El  $\text{CoWO}_4$  fue sintetizado utilizando los siguientes pasos de reacción:



Se usaron como precursores del óxido metálico cantidades estequiométricas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (QFS Chemical) y de  $\text{WO}_3$  (Fluka) en grado reactivo. La Figura 4 muestra el sistema de reacción empleado para la síntesis del  $\text{CoWO}_4$ . Primeramente, la mezcla de los precursores es reducida a  $900^\circ\text{C}$  y 1 atm utilizando una atmósfera  $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$  (150ccm) durante cinco horas. La mezcla reducida es sometida a una oxidación bajo un flujo de  $5\%\text{O}_2/\text{N}_2$  (150ccm) a  $900^\circ\text{C}$  y 1 atm por un tiempo de diez horas. Los pasos de reducción y oxidación fueron monitoreados por análisis de cromatografía de gases.





*Figura 4. Diseño experimental empleado en la síntesis del  $\text{CoWO}_4$ .*

De manera adicional, la muestra  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  se preparó añadiendo 1% peso de Ni como  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a la muestra de  $\text{CoWO}_4$  usando la técnica de impregnación incipiente. Después de la impregnación, la muestra fue secada y calcinada a  $850^\circ\text{C}$  por seis horas.

### 3.2 Caracterización

La determinación del tamaño de partícula promedio se llevo a cabo en el equipo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). La estructura cristalina se determino mediante un difractor de Rayos X Phillips PERTMPD con CuK. La morfología fue observada utilizando microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM-5800V. Finalmente, el análisis termogravimétrico (TGA) se realizo en un equipo Shimadzu 50/50H.

### 3.3 Evaluación redox del material donador de oxígeno

La estabilidad térmica del  $\text{CoWO}_4$  fue examinada mediante pruebas de TGA (Shimadzu TGA-50), el material fue expuesto a diez ciclos redox repetidos a  $850^\circ\text{C}$ . Las condiciones de reacción durante la reducción fueron de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a 100 ccm, mientras que la oxidación se realizo en 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  a 100 ccm.

Una segunda prueba de TGA de tres ciclos redox fue realizada para evaluar la actividad redox del  $\text{CoWO}_4$  con metano como gas reactante, mientras que en la oxidación se utilizo vapor de agua. En ambos pasos (la reducción y la oxidación) la evaluación se llevo a cabo a  $800^\circ\text{C}$  con un flujo de gases de 100 ccm. Las composiciones del gas reactante en la reducción fueron de 15%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ , mientras que durante la oxidación fue de 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  en un flujo de 100 ccm.

Finalmente, una tercera prueba de TGA se realizó con el fin de estudiar el efecto de la adición de Ni al  $\text{CoWO}_4$  ( $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$ ) a  $750^\circ\text{C}$ . El monitoreo de la reacción de reducción para el compuesto original como para el impregnado con Ni fue seguido mediante el control de la pérdida de peso por TGA.

#### 4- Discusión y Resultados

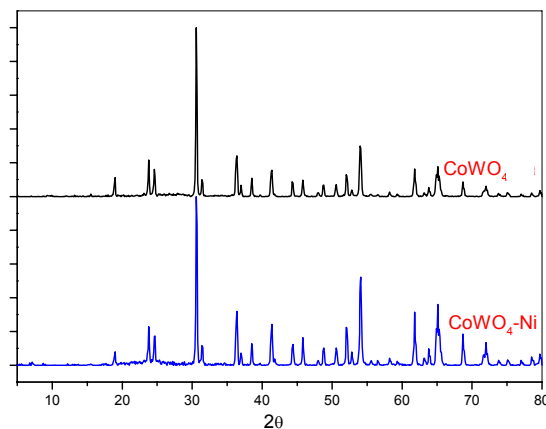
En la Tabla 1 se muestran los resultados del tamaño promedio de partícula. Estos resultados indican un leve incremento en el tamaño de partícula para el  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  con respecto al  $\text{CoWO}_4$ . Este comportamiento se puede atribuir a la sinterización de estos materiales causada por el prolongado tiempo de exposición a altas temperaturas (seis horas a  $850^\circ\text{C}$ ) después de la impregnación con Ni.

**Tabla I.** Tamaño promedio de partícula para los materiales sintetizados

Muestra	Tamaño promedio de partícula
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.15 $\mu\text{m}$
$\text{CoWO}_4$	1.11 $\mu\text{m}$
$\text{CoWO}_4\text{-Ni}$	1.46 $\mu\text{m}$

#### 4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

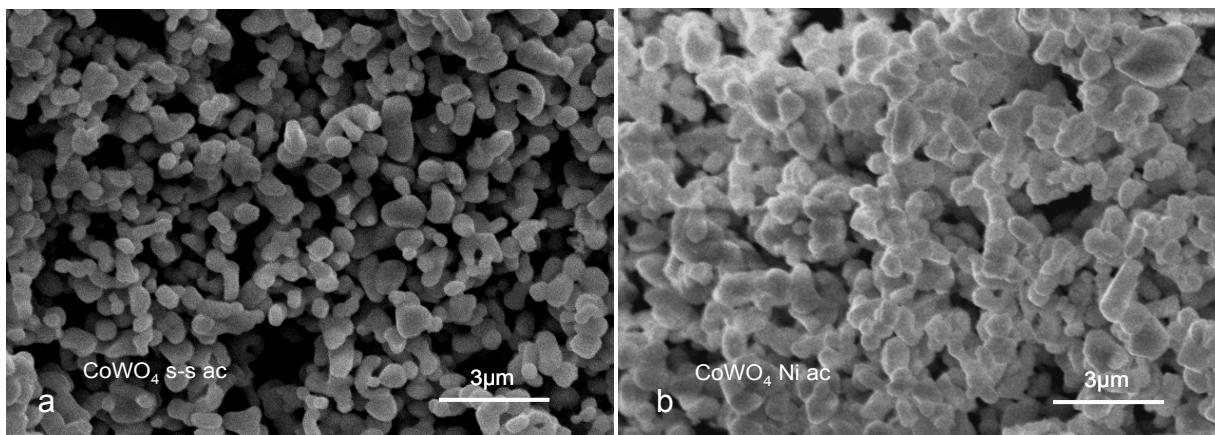
En la Figura 5 se muestra el patrón de difracción para el  $\text{CoWO}_4$  sintetizado y para las muestras de  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$ . En esta figura se puede observar que las muestras del  $\text{CoWO}_4$  y del  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  presentan la misma estructura espinel como única fase cristalina. De esta manera, resulta evidente que la adición de 1% en peso de Ni en la muestra  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  no modifica su estructura cristalina básica. Este resultado se puede atribuir a la pequeña cantidad de Ni metálico (1% Ni) presente en la muestra lo cual hace difícil que sea detectada por el análisis de rayos x.



**Figura 5.** Resultados de DRX para el  $\text{CoWO}_4$  y  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  sintetizados.

#### 4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 6a presenta imágenes de MEB del  $\text{CoWO}_4$  sintetizado. En esta figura podemos observar que el material está compuesto por partículas con formas de “cacahuete” con tamaños de partícula de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ .



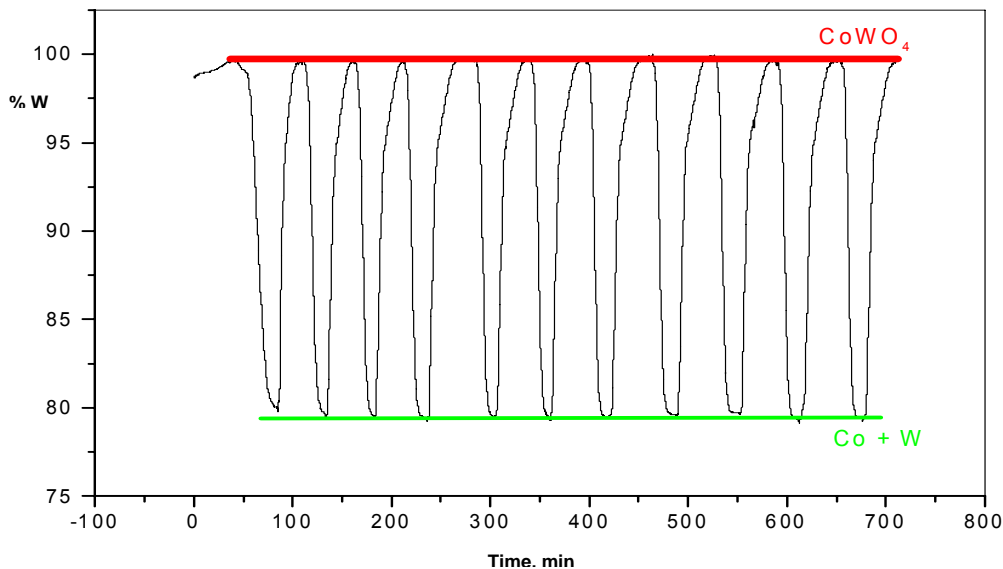
*Figura 6. Micrografías del  $\text{CoWO}_4$  (izquierda) y del  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  (derecha).*

En cuanto a la Figura 6b, esta presenta una imagen de SEM para la muestra del  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  y de acuerdo a esta es evidente la formación de aglomerados con tamaño promedio de partícula de entre 1 y 3 micras. Este resultado concuerda con los datos presentados en la Tabla 1. Por lo tanto, lo anterior sugiere que el Ni promueve la formación de aglomerados en la muestra  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  como lo reporta Takenaka et. al.,<sup>22</sup> para otros óxidos metálicos promovidos con Ni.

#### 4.3 Ciclos Redox (TGA)

La Figura 7 muestra la respuesta de TGA de una prueba multiciclos para el  $\text{CoWO}_4$  a  $850^\circ\text{C}$ . En esta prueba la mezcla de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  fue usada como gas reductor, mientras que 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  fue usada para la regeneración del material donador de oxígeno. A fin de evaluar el comportamiento del material  $\text{CoWO}_4$  en condiciones extremas se escogió la temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , la cual se espera que promueva y acelere la sinterización del material. En esta figura la línea roja horizontal representa el cambio en peso con respecto al peso inicial del  $\text{CoWO}_4$ , mientras que la línea verde inferior indica el porcentaje en peso teórico para la reducción completa de los metales (Co + W). La disminución de peso corresponde a la exposición de la muestra a la atmósfera reductora de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , mientras que el incremento en peso es asociado a la oxidación de los metales reducidos al exponerlos a una atmósfera oxidante de 30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ . En esta figura es evidente que el  $\text{CoWO}_4$  mantiene su reactividad ya que demuestra un comportamiento estable después de ser expuesta a diez ciclos redox consecutivos. Este comportamiento estable es atribuido a la estructura espinel del

$\text{CoWO}_4$  como donador de oxígeno, el cual permite la fijación de los metales activos ( $\text{Co} + \text{W}$ ) a una estructura cristalina simple, así inhibiendo la nucleación y migración de la partícula y consecuentemente reduciendo su sinterización, la cual se encuentra comúnmente en los metales cuando estos son expuestos a atmósferas de vapor de agua a altas temperaturas ( $850^\circ\text{C}$ )<sup>18,14,26</sup>. La estabilidad mostrada por  $\text{CoWO}_4$  en esta prueba de multiciclos redox en TGA es de gran importancia debido a que el material donador de oxígeno debe mantener su actividad durante repetidos ciclos redox consecutivos a fin de asegurar las condiciones de operación continua para la producción de gas de síntesis y de hidrógeno.



**Figura 7.** Prueba de estabilidad por TG durante diez ciclos redox para el  $\text{CoWO}_4$ .

Una vez comprobada la estabilidad del tungstenato de cobalto, el siguiente paso consistió en determinar su actividad hacia la oxidación de metano. Los resultados mostrados por TGA para la reducción con metano del  $\text{CoWO}_4$  (15%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ ) y su reoxidación con vapor de agua (30%  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ ) se muestran en la Figura 8. La pérdida de peso mostrada en el análisis de TG representa la oxidación del metano debida al oxígeno de red liberado por la reducción del  $\text{CoWO}_4$ . En esta figura las líneas horizontales representan el peso inicial del  $\text{CoWO}_4$  y el de los metales reducidos  $\text{Co} + \text{W}$ . Los resultados indican que el metano es capaz de reducir al  $\text{CoWO}_4$  en sus especies separadas  $\text{Co}$  y  $\text{W}$  durante dos ciclos consecutivos. Desafortunadamente, utilizando esta técnica experimental (análisis termogravimétrico), no es posible determinar el camino de la reacción de oxidación del metano, que entre otros podría encaminarse hacia la reacción de oxidación parcial de metano generando  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  (gas de síntesis), o podría conducir hacia la reacción de oxidación total produciendo  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, Takenaka et. al.,<sup>14,22</sup> han hecho diferentes estudios donde el uso de metales de transición

tales como: Fe, In y Ce presentan una actividad importante bajo este mismo principio enfocados a producir del gas de síntesis. Por consiguiente, es posible que al estabilizar óxidos metálicos mixtos de cobalto estos presenten propiedades similares y produzcan gas de síntesis tal como lo hacen otros óxidos metálicos reportados en la literatura.

Además, el análisis termodinámico anterior indica que el sistema de reacción viable. Por lo tanto, el hecho de que no se observe ningún incremento en el peso y que el cambio de peso alcance el valor teórico de la reducción completa para las especies  $\text{Co} + \text{W}$  durante los dos primeros ciclos indican que la formación de carbón no es importante en este periodo. Sin embargo, un inesperado incremento en peso ocurre al final del tercer ciclo de reducción, mismo que coincide con los resultados obtenidos por Otsuka et. al.<sup>10</sup> atribuidos a la depositación de carbono en la superficie del metal reducido. Este problema potencial puede ser reducido mediante la adición de un metal alcalino que promueva la reducción del efecto de la depositación superficial de carbón tal como el  $\text{MgO}$ , utilizado sobre la superficie de catalizadores convencionales de oxidación parcial catalítica y reformación catalítica.

Uno de los objetivos del presente estudio es el determinar el efecto de la adición de 1% en peso de Ni en el  $\text{CoWO}_4$  como promotor de la POX a fin de mejorar su reactividad durante el paso de reducción con metano. De acuerdo a estudios reportados en la literatura, los cuales describen el incremento en reactividad hacia la POX mediante la adición de promotores metálicos<sup>16,21</sup>, se seleccionó al Ni para incorporarlo al  $\text{CoWO}_4$ .

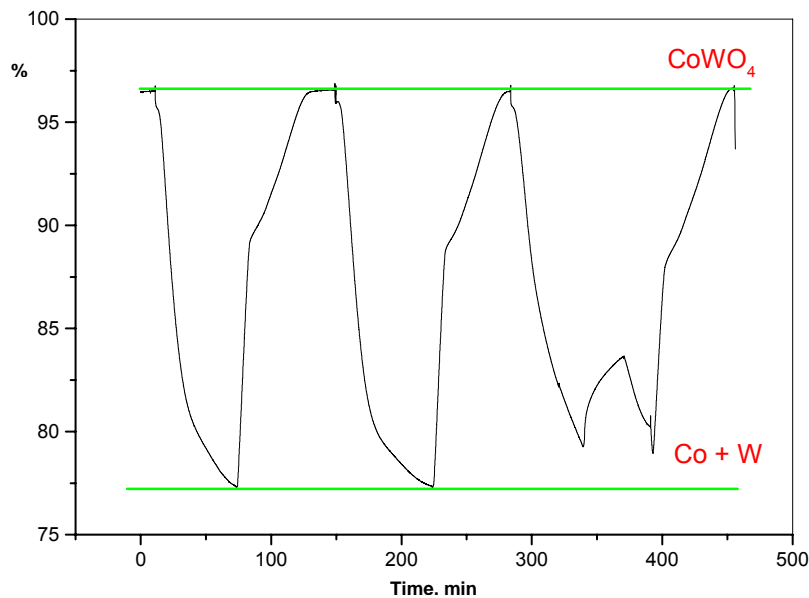


Figura 8. Ciclos redox por TG para el  $\text{CoWO}_4$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figura 9 compara la respuesta de TGA de la muestra de  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  con respecto al  $\text{CoWO}_4$  durante la reducción en 15%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  a  $750^\circ\text{C}$ . En esta figura es evidente que el nivel de reducción del  $\text{CoWO}_4$  (sin promotor) es más limitado, presentando el 40% de conversión después de 100 minutos de reducción hacia  $\text{Co} + \text{W}$ . Mientras que la muestra  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  alcanza una conversión de 48.8 % después de 100 min. La razón de la adición de Ni en el  $\text{CoWO}_4$  reside en el comportamiento catalítico que muchos metales de transición poseen como el Ni, Cu y Fe, de tal forma que incrementan la reactividad hacia la reacción de oxidación parcial de metano, efecto que se encuentra bien establecido en la literatura<sup>27,28,29,30</sup>. En base a la literatura, se ha encontrado que los catalizadores basados en Ni muestran una excelente actividad catalítica en la reacción POX en comparación con otros metales. Además, la mejora de la actividad durante el paso de reducción mostrada por el  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  que se muestra en la Figura 9, se debe al efecto catalítico del Ni que se presenta sobre el oxígeno de red del óxido metálico donador de oxígeno, el cual se presume modifica la cinética de reducción traduciendo tal efecto en tiempos más rápidos de reducción.

Este comportamiento también fue observado por Takenaka et. al.,<sup>22</sup> el cual coincide en que el óxido metálico donador de oxígeno adicionado con Ni incrementa su reactividad hacia la reacción de oxidación parcial de metano acompañada con un ligero aumento en la aglomeración de las partículas que conforman los óxidos metálicos bajo sus estudios. Por otro lado, aunque el  $\text{CoWO}_4$  presenta buena estabilidad a los ciclos redox como ya se planteó anteriormente, será necesario determinar la estabilidad en específico para el sistema  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$ . Pengpanich et. al.,<sup>31</sup> encontró que el sistema  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Ni}$  presenta una buena estabilidad redox después de una prolongada exposición en condiciones reductoras con metano. De la misma manera, se espera que el Ni en el sistema  $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$  podría tener el mismo comportamiento estable, Sin embargo, se necesitan realizar pruebas para comprobar dicho comportamiento.

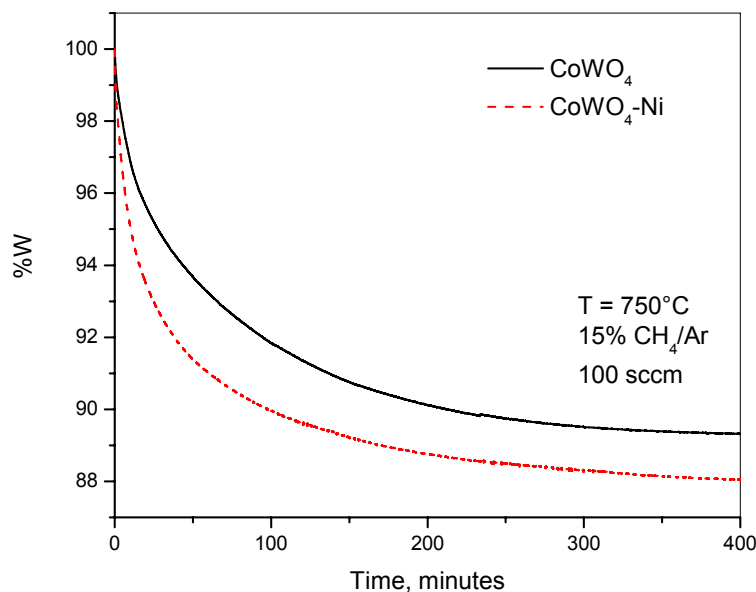


Figura 9. Ciclos redox por TG para el  $\text{CoWO}_4$  a  $800^\circ\text{C}$ .

## 5- Conclusiones

La fase espinel  $\text{CoWO}_4$  se presenta como un material donador de oxígeno novedoso para la oxidación de metano en el sistema cíclico redox metano/vapor de agua para la producción de gas de síntesis. La posibilidad de utilizar al  $\text{CoWO}_4$  para este proceso se estableció con ayuda del análisis termodinámico para cada paso del proceso redox.

La estabilidad del  $\text{CoWO}_4$  fue probada a altas temperaturas mediante la evaluación de TGA en multiciclos redox. Después de diez ciclos redox consecutivos el  $\text{CoWO}_4$  mantiene su reactividad mostrando un comportamiento térmico estable. Dicho comportamiento es asociado a su estructura cristalina, la cual permite la fijación de los metales activos (Co + W) a través de la estructura espinel, mediante la inhibición de la nucleación y migración de la partícula, las cuales son las principales causas de la sinterización del material después de su exposición a vapor de agua y a altas temperaturas. La estabilidad mostrada por el  $\text{CoWO}_4$  es de gran importancia debido a que el material donador de oxígeno debe de mantener su actividad durante repetidos ciclos redox para asegurar la operación continua hacia la producción de gas de síntesis e hidrógeno.

Los resultados también indican que el  $\text{CoWO}_4$  puede ser usado como un material donador de oxígeno, debido a que permite la liberación del oxígeno a altas temperaturas ( $750\text{-}850^\circ\text{C}$ ) y condiciones reductoras (15 %

CH<sub>4</sub>/Ar) extremas, mientras almacena oxígeno bajo atmósferas oxidantes (30% H<sub>2</sub>O/Ar), teniendo la posibilidad de producir gas de síntesis e hidrógeno en cada paso redox.

El Ni se añadió al CoWO<sub>4</sub> como promotor (CoWO<sub>4</sub>-Ni) con la finalidad de aumentar la reactividad hacia la oxidación del metano. La evaluación por TGA de este material durante la reducción con metano a 750°C muestran un incremento del 20% (en la conversión del óxido metálico) después de la adición del Ni con respecto al material base (CoWO<sub>4</sub>). Finalmente el trabajo experimental futuro estará concentrado en la evaluación de la producción de gas de síntesis mediante el uso de un sistema de reacción de lecho fijo.

## 6.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al M.C. Enrique Torres, Ing. Wilber Antúnez, M.C. Daniel Lardizabal, por su valiosa ayuda durante la realización del presente trabajo.

## 7.- Referencias

- <sup>1</sup> S. H. Bauer., S. Javanovic, C. L. Yu, H. Z. Cheng. Energy and Fuels, 11, 1204-1218 (1997).
- <sup>2</sup> C.W. Alaric, L. Chen , W. K. Leong, B.F.G. Johnson, T. Khimyak and Lin J. International Journal of Hydrogen Energy, 32 (6), 725-730 (2007).
- <sup>3</sup> S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro. Hydrogen, Journal of Power Sources 87, 28–38 (2000).
- <sup>4</sup> H. S. Chu, C.P. Wang, W. C. Liao and W. M. Yan. J. Pow. Sour. 159 (2), 1071-1077 (2006).
- <sup>5</sup> A. Sacco, F. W. Geurts, G. A. Janbloski, S. Lee, R. A. Gately. J. Catal. 119, 322- 341 (1989).
- <sup>6</sup> W. L. Dai, Q. Liu, Y. Cao, J.F. Deng. Appl. Catal., A 175, 83-88 (1998).
- <sup>7</sup> J. M. Ortega, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 4222-4230 (1998).
- <sup>8</sup> J.J. McKetta. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, 56, Dekker, N.Y., (1996).
- <sup>9</sup> T.S. Christensen, I. I. Primdahl. Hydrocarbon Process. 73, 39-46 (1994).
- <sup>10</sup> K. Otsuka, K. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka. J. Catal. 175 (25), 152-160 (1998).
- <sup>11</sup> K. Otsuka, Y. Wang, M. Nakamura. Appl. Catal. A, 183, 317-324 (1999).
- <sup>14</sup> S. Takenaka., T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura and K. Otsuka . Journal of Catalysis, 228, 66-74 (2004a).
- <sup>15</sup> Z. Kang, Z. Lin Wang. Adv. Mater., 15 (6), 521-526 (2003).
- <sup>16</sup> T. De Los Ríos Castillo, D. Lardizabal Gutierrez, V. Collins Martinez, A. López Ortiz A. Int. J. Chem. React. Eng. 3, A33 (2005).
- <sup>17</sup> M. De Simó, U.S. Patent No. 1,899,184 assigned to Shell Development Company, February 28, (1933).
- <sup>18</sup> W. K. Lewis Jr., U.S. Patent No. 2,607,670 Assigned to standard oil development company, (1952).
- <sup>19</sup> B. J. Mayland., A. Clark . U.S. Patent No. 2,566,620 Assigned to Phillips Petroleum Company, (1951).
- <sup>20</sup> H. Sobukawa.. R&D Rev. Toyota CDRL Vol. 37No. 4, 1-5 (2002).
- <sup>21</sup> Y. Nagai, T. Nonaka, A. Suda., M. Sugiura., R&D Review of Toyota Vol. 37, No. 4, 21-26 (2002).
- <sup>22</sup> S. Takenaka, N. Hanaizumi, V. Dinh Son., K. Otsuka .Journal of Catalysis, 228, 405-416 (2004b).
- <sup>23</sup> A. Roine ,“Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database”, Outokumpu HSC 5.11 Chemistry for windows, (2002). Thermochemical Database, Version 5.1, (2002).
- <sup>24</sup> A. L. Löfberg., A. Frennet., G. Leclercq, L. Leclercq .and J. M. Giraudon.. J. Catal. 189, 170- 183 (2000).
- <sup>25</sup> G. Carneiro, S. Lima., M. Rangel., V. La Parola., M. A. Peña, J. L. García., Catal. Today 107-108, 906-912 (2005).



- <sup>26</sup> M. Sosa Vázquez, D. Lardizabal Gutiérrez, A. Reyes Rojas A, V. Collins-Martinez, A. López Ortiz. Catal. Today, 107-108, 831- (2005).
- <sup>27</sup> C. T. Au, H. Y. Wang, H.L. Wan, Journal of Catalysis 158, 343 (1996).
- <sup>28</sup> S. A. Chellapa, S. D. Viswanath, Industrial Engineering Chemistry Research 34, 1933 (1995).
- <sup>29</sup> D. Dissanayake, M. P. Rosynek, C. Kharas, J. H. Lunsford, Journal of Catalysis 132, 177 (1991).
- <sup>30</sup> Y. H. Hu, E. Ruckenstein, Journal of Catalysis 158, 260 (1996).
- <sup>31</sup> S. Penganich ., V. Meeyoo ., T. Rirksomboon, Catalysis Today 93-95, 95-105 (2004).