

ESTUDIO DEL C0WO4 UTILIZADO COMO CARRIER DE OXÍGENO PARA LA PRODUCCIÓN DE H2 A PARTIR DE METANO

<u>Thelma De Los Ríos-Castillo</u>, David Delgado Vigil, Jesús Salinas Gutiérrez, Virginia Collins-Martínez, Alejandro López Ortiz,

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México 31109. Tel (614)4-39-48-15, Fax (614)439-11-30, <u>alejandro.lopez@cimav.edu.mx</u>

Modalidad: Póster

RESUMEN

Una variación del proceso de oxidación del metano consiste en un ciclo de dos pasos reducción-oxidación (redox) de óxidos metálicos para la producción de energía y/o hidrogeno. En el primer paso del proceso el O_2 requerido para la oxidación parcial del metano es proporcionado por un material que almacena oxígeno y que lo libera bajo atmósferas reductoras mediante: $CH_4 + MeO \rightarrow CO + H_2 + Me$, donde MeO es un óxido metálico y Me es el metal reducido. En el segundo paso el Me es reoxidado con H_2O (g) para producir H_2 por: $H_2O + Me \rightarrow MeO + H_2$. Finalmente el MeO es regenerado y recirculado al paso inicial. Los procesos de oxidación parcial de metano (POX) mediante óxidos metálicos y de "chemical looping" (CL) parten de la oxidación del metano; el primero esta encaminado hacia la producción de gas de síntesis ($H_2 + CO$) por oxidación parcial y el segundo para producir energía mediante la oxidación total ($CO_2 + H_2O$ + energía) con la posible secuestración del CO₂ producido. Ambos procesos se basan en la capacidad de un oxido metálico de fungir como almacenador/donador de oxígeno. En investigaciones previas se encontró que el espinel tungstenato de cobalto (CoWO₄) es un material capaz de reducirse con metano y de reoxidarse con vapor de agua de forma cíclica sin importante pérdida de actividad. Sin embargo, en esos estudios no se reporta la naturaleza química de las especies gaseosas generadas. Por lo tanto, la presente investigación tiene como objetivo la evaluación del CoWO4 (CW), dopado con 10% Ni (CW-Ni) y con 10% La2O3 (CW-La) como transportadores de oxigeno en ciclos redox de 5% CH₄/Ar y 5% H₂O/Ar a 900°C. El CoWO₄ fue sintetizado por precipitación a partir de soluciones equimolares de tungstenato de sodio y nitrato de cobalto y calcinadas a 950°C. Soluciones de nitratos de Ni y La fueron incorporados al CoWO₄ mediante impregnación incipiente. La caracterización consistió en DRX y MEB. El seguimiento de reacción se realizo por TGA y análisis de gases de salida por CG. Durante la reducción del CH₄, los resultados indican que la adición de Ni y La tienen el efecto de acelerar a cinética de reacción con respecto al CoWO₄, mientras que la oxidación parcial y total del metano son reacciones competitivas generando gas de síntesis y CO₂ + H₂O, respectivamente. Finalmente, para CoWO₄ la selectividad hacia la oxidación parcial domina al inicio de la reducción. Mientras que la selectividad hacia oxidación total domina el mayor tiempo reacción para las muestras CW-Ni y CW-La.



1. Introducción

El hidrógeno como trasportador (carrier) de energía ha sido propuesto a nivel mundial como una opción ambientalmente aceptable para afrontar la creciente problemática global del cambio climático que presenta el planeta¹. El incremento de la demanda de hidrogeno por aplicaciones industriales como la refinación, metalurgia, en alimentos y en componentes electrónicos combinado al advenimiento de tecnologías como la de las celdas de combustible, la cual utiliza hidrogeno para producir energía de forma mas eficiente que las maquinas de combustión interna, han dado como consecuencia que en los últimos años se haya despertado un creciente interés en la investigación encaminada a encontrar formas de producción de hidrogeno mas eficientes. Los esfuerzos de estas investigaciones han estado orientados a la reducción de costos de operación, mejoras a la eficiencia del proceso y a dar soluciones a las de problemáticas relacionadas con el manejo y almacenamiento del H₂.

Por otra parte la mezcla de hidrogeno y monóxido de carbono (CO + H_2), comúnmente llamada "gas de síntesis", es una materia prima de suma importancia para varias aplicaciones industriales de hoy en día, no sin mencionar que esta puede ser usada para producir hidrogeno a través del proceso de desplazamiento de agua (water gas shift, WGS). Esta mezcla, además es la 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 líquidos². El uso del gas de síntesis a través del proceso Fischer Tropsch para la producción de combustibles líquidos, 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 naciones con economías emergentes de cara al importante incremento del precio del petróleo en los últimos años³.

El hidrogeno, el cual es considerado como un "carrier" limpio en la actualidad se produce industrialmente con la consecuente liberación de dióxido de carbono a la atmosfera. Por lo tanto, seria de suma trascendencia el plantear la producción de hidrogeno y/o energía con la posible secuestración del CO₂ producido y así poder justificar el uso del hidrogeno en aplicaciones las cuales argumentan ser ambientalmente aceptables, como por ejemplo el uso de celdas de combustible en vehículos automotores.

Como una respuesta a esta problemática, en años recientes, se ha desarrollado un proceso llamado "Chemical Looping Combustion" (CLC), el cual tiene como objetivo la generación de calor y electricidad con la inherente captura de CO_2^{4} . Este sistema, el cual fue originalmente propuesto por Mattison et al.⁵ y Fathi et al.⁶, se compone de forma convencional de dos reactores; el primero es usado para generar calor a través de un oxido metálico que es empleado como un material que provee del oxigeno necesario (reducción del oxido metálico) para oxidar al combustible y el segundo se emplea para re-oxidar al metal reducido con aire. El metal re-oxidado es reintroducido al primer reactor para cerrar un ciclo (loop). Este arreglo de reactores tiene la ventaja de la generar calor evitando el contacto directo entre el combustible y el aire, ya que el carrier de oxigeno (generalmente un oxido metálico) circula entre ambos reactores liberando y/o almacenando oxigeno y de esta manera el CO_2 producido no es diluido con N_2 que consecuentemente puede ser posteriormente



secuestrado. Además el uso de oxigeno libre de N_2 elimina la fuente primaria de la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) produciendo un gas de salida principalmente compuesto de CO₂ y vapor de agua.

Estudios recientes en el uso de carriers de oxigeno (Takenata et. al.⁷) han sido enfocados en variaciones de los procesos de oxidación parcial del metano (POX) y de CLC. El primero consistente en el uso de un material donador de oxígeno como sustituto del oxigeno "puro" requerido durante la oxidación parcial del metano. A tal modificación se le conoce como proceso POX-MeO⁸ el cual consiste en un ciclo de dos pasos reducción-oxidación (redox) de óxidos metálicos para la producción de gas de síntesis. En el primer paso del proceso el O₂ requerido para la oxidación parcial del metano (POX) es proporcionado por un material que almacena oxígeno y que lo libera bajo atmósferas reductoras mediante:

$$CH_4 + MeO \rightarrow CO + H_2 + Me$$
 (1)

donde MeO es un óxido metálico y Me es el metal reducido. En el segundo paso del proceso el Me es reoxidado con H_2O (g) para producir hidrógeno por:

$$H_2O + Me \rightarrow MeO + H_2$$
 (2)

Finalmente, el MeO es regenerado y recirculado al paso inicial del proceso.

Mientras que bajo el esquema de proceso del CLC el primer paso del proceso consiste en la oxidación completa del metano mediante la siguiente reacción:

$$CH_4 + MeO \rightarrow CO_2 + H_2O + Me + \Delta$$
 (3)

la cual produce energía (Δ) y CO₂ disponible para ser secuestrado, además de generar un metal reducido (Me), que es reoxidado mediante la reacción (2) para después ser recirculado al primer paso del proceso (reacción 3) para cumplir un ciclo redox.

De esta forma, ambos procesos (POX-MeO y CLC) tienen como parte medular a un óxido metálico que tiene la capacidad de fungir como (carrier) almacenador/donador de oxígeno siendo reducido durante la etapa de oxidación del metano y que es capaz de oxidarse con vapor de agua para producir hidrogeno de alta pureza.

Estudios publicados en relación al uso de carriers de oxigeno^{9,10,11} no han reportado datos concernientes a 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 perdida de actividad, misma que se encuentra asociada al proceso de sinterización que se va desarrollando en el óxido al ser expuesto a las altas temperaturas que este proceso requiere.



En investigaciones previas realizadas mediante termogravimetría (TGA) en nuestro laboratorio¹² se encontró que el espinel tungstenato de cobalto (CoWO₄) es un material capaz de reducirse con metano y de reoxidarse con vapor de agua de forma cíclica sin importante pérdida de actividad a través de las siguientes reacciones:

Reducción:

$$CoWO_4 + 4CH_4 = 8H_2 + 4CO + Co + W$$
 (4)

$$CoWO_4 + CH_4 = 2H_2O + CO_2 + Co + W$$
 (5)

Oxidación

$$Co + W + 4H_2O = CoWO_4 + 4H_2$$
 (6)

Dicho comportamiento fue asociado a su estructura cristalina, la cual presumiblemente fija los metales activos (Co + W) a través de su estructura espinel, inhibiendo la nucleación y migración de la partícula, la cual es la principal causa de la sinterización del material después de su exposición a vapor de agua y temperaturas elevadas. Sin embargo, en esos estudios no se reporta la naturaleza química de las especies gaseosas generadas, la cual es necesaria para poder evaluar la capacidad del CoWO₄ de producir gas de síntesis y/o hidrogeno al ser expuesto a ciclos redox.

Zhu et al.¹³ reportan un efecto catalítico del Ni hacia la oxidación parcial del metano, mientras que Fonseca et al.¹⁴ encontraron que la adición de oxido de lantano a catalizadores de oxidación parcial promueven la disminución de carbón depositado sobre estos. En base a lo anterior, también se plantea la evaluación del CoWO₄ dopado con Ni y La.

Por lo tanto, la presente investigación tiene como objetivo la evaluación del CoWO₄ (CW), sin dopar y dopado con Ni al 10% en peso (CW-Ni) y La₂O₃ al 10% en peso de (CW-La) como transportadores (carriers) de oxigeno en ciclos redox de 5% CH₄/Ar y 5% H₂O/Ar para la generación de gas de síntesis o energía a 900°C.

2. Experimental

2.1 Síntesis

El CoWO₄ (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 Fuentes¹⁵. El precipitado es filtrado y lavado con agua desionizada y calcinado a 850° C por 2



h y a 950°C por 1 h. En el caso de las muestras dopadas, soluciones de nitratos de Ni y La fueron incorporados al CoWO₄ al 10%W mediante impregnación incipiente y recalcinadas a 950° por 1h.

2.2 Caracterización

La estructura cristalina se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un Phillips PERTMPD con CuK y la morfología fue observada por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL JSM-5800V.

2.3 Seguimiento de Reacción

El seguimiento de reacción se realizó por termogravimetría (TGA) en un Q500 de TA-Instruments en ciclos redox de 5% CH₄/Ar (reducción) seguido de 5% H₂O/Ar (oxidación) a 130 cm³/min y 900°C, mientras que el producto de salida del TGA fue analizado por cromatografía de gases en un Perkin Elmer Instruments Clarus 500, equipado con TCD y FID y utilizando una columna empacada Porapack Q.

3. Resultados y Discusión

3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 1 se muestra el patrón de difracción para el CoWO₄ (CW), CoWO₄ dopado con Ni (CW-Ni) y con La (CW-La) sintetizados en el presente trabajo. En esta Figura se puede observar que la muestra CW presenta el patrón de difracción característico del espinel CoWO₄, mientras que la muestra dopada con Ni presenta además de la estructura CoWO₄ la del NiWO₄ combinada con señales de muy baja intensidad de NiO. Es de hacer notar que los compuestos CoWO₄ y NiWO₄ comparten muchas de las señales características que se presentan en el patrón de la muestra CW-Ni. Cálculos de equilibrio termodinámico realizados a partir de los precursores CoWO₄ y nitrato de níquel en atmósfera de aire (no mostrados en este trabajo) corroboran la formación del NiWO₄ y pequeñas cantidades de NiO.



Figura 1. Patrones de difracción de las muestras CW, CW-Ni, y CW-La.



De forma similar el patrón de difracción de la muestra CW-La presenta las señales típicas del CoWO₄ además de señales de baja intensidad de Co₃O₄ y de la fase La₂WO₆. La formación de estas estructuras fue predicha por cálculos de termodinámicos realizados a partir de los precursores CoWO₄ y La (NO₃)₃.

La Figura 2, muestra los patrones de difracción de las muestras CW, CW-Ni, y CW-La después de ser expuestas a dos ciclos redox en el TGA. El primer ciclo consistió de $10\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ como gas reductor, seguida de $30\% \text{ H}_2\text{O/Ar}$ como atmósfera oxidante, mientras que el segundo ciclo consistió de $5\% \text{ CH}_4/\text{Ar}$ y $5\% \text{ H}_2\text{O/Ar}$, respectivamente.



Figura 2. Patrones de difracción de muestras CW, CW-Ni, y CW-La después de dos ciclos redox.

De manera similar que en la Figura anterior se puede observar que la muestra CW, CW-Ni, y CW-La exhiben el patrón de difracción característico del espinel CoWO₄, solo que en este caso se observa una señal protuberante y ancha, la cual se presenta en las tres muestras y se atribuye a un sustrato que fue añadido a la muestra con la finalidad de poder ser analizada, debido a la pequeña cantidad de muestra que quedo como producto de las reacciones del TGA. A diferencia de la Figura 1 la muestra CW-Ni después de ser expuesta a dos ciclos redox (Figura 2) el Ni presente (previamente como NiWO₄ y como NiO) aparece como NiWO₄ y Ni metálico, producto de la etapa de reducción, ya que el Ni no es termodinámicamente posible ser oxidado mediante la exposición al vapor de agua, una vez reducido por el hidrogeno.

Por otra parte la muestra CW-La después de dos ciclos redox permanece con las estructuras del $CoWO_4$, además de las estructuras de La_2WO_6 y Co_3O_4 .



Utilizando la señal característica del CoWO₄ y la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristal para las muestras sintetizadas antes y después de ser expuestas a dos ciclos redox (Tabla 1).

De acuerdo a los resultados de la Tabla 1 se puede observar que la muestra que presenta menor tamaño de cristal después de su síntesis es la CW-Ni, seguida por el CW-La y finalmente por la muestra base de CW. Esto se puede atribuir a que tanto el Ni como el La agregados como dopantes al CW presentan la formación de fases como NiWO₄ y La₂WO₆ y presumiblemente un proceso de recristalización de estas estructuras en conjunto con la del CoWO₄ provocan que el tamaño de la cristalita disminuya. Mientras que una vez expuestas las muestras a dos ciclos redox, estas presentan consecuentemente un aumento en el tamaño de cristal producto de un proceso de sinterización que se da lugar durante su exposición a alta temperatura.

Tabla 1. Tamaño de cristal de muestras sintetizadas calculadas por la ecuación de Scherrer

Muestra	Tamaño de cristal muestras frescas (nm)	Tamaño de cristal después de ciclos redox (nm)
CW	57.3	60.6
CW-Ni	47.6	52.6
CW-La	53.8	55.2

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 3 presenta imágenes de MEB del CoWO₄ (CW) recién sintetizado.



Figura 3. Imagen de MEB de la muestra CoWO₄ (CW) fresca.

En la muestra de CW base, (Figura 3) se pueden distinguir formas esféricas y poligonales con tamaños de partícula que van desde 0.5 hasta 1 μ m, formando aglomerados en algunos casos. En el caso de las muestras dopadas CW-Ni y CW-La las imágenes de MEB se presentan en la Figura 4.

En el caso de la morfología que presentan las muestras CW-Ni y CW-La se mantienen las partículas en general con formas esféricas y poligonales. Es particularmente notable que en el caso de la muestra CW-Ni



las partículas son mas pequeñas que las de CW y se encuentran en el rango entre $0.4 - 0.5 \mu m$. Mientras que la muestra CW-La presenta aparentes signos de sinterización con aglomerados con morfología de cacahuates con tamaño que varían entre los $0.5 - 1 \mu m$.



Figura 4. Imágenes de MEB de las muestras CW-Ni (izquierda) y CW-La (derecha) frescas.

La Figura 5 presenta la imagen de SEM de la muestra CW después de ser expuesta a tres ciclos redox, el primero fue realizado usando 5% H_2 /Ar seguido de 5% H_2 O/Ar, mientras que en los dos ciclos subsecuentes se utilizo 5% CH₄/Ar y 5% H_2 O/Ar.



Figura 5. Imagen de MEB de la muestra CoWO4 (CW) después de ciclos

La morfología de esta muestra presenta un importante grado de aglomeración con partículas entre $1 - 2 \mu m$ producto de la exposición perlongada a la temperatura de 900°C durante los tres ciclos redox. De forma similar las muestras CW-Ni y CW-La presentan signos de sinterización con aglomerados de partículas de forma de cacahuate que van desde $1 - 2 \mu m$ para la muestra CW-Ni, mientras que para CW-La varían desde $2 - 3 \mu m$.



Figura 5. Imágenes de MEB de las muestras CW-Ni (izquierda) y CW-La (derecha) después ciclos

3.3 Evaluación de Reacción por TGA

La Figura 3 presenta la exposición de la muestra CW a dos ciclos redox (reducción 5% CH_4/Ar y oxidación 5% H_2O/Ar). En esta Figura se grafica el porciento en peso de la muestra en función al tiempo en minutos.



Figura 3. TGA de dos ciclos redox para la muestra CW

La disminución en el peso, corresponde a la reducción del oxido metálico en atmósfera de metano, la cual alcanza una conversión del 83.5 y 79.7% en el primero y segundo ciclo respectivamente, con relación a la conversión teórica máxima (Co + W).

En la Figura 4 se presentan tres ciclos redox para la muestra dopada CW-Ni y en la Figura 5 tres ciclos redox para la muestra CW-La:





Figura 4. TGA de tres ciclos redox para la muestra CW-Ni



Figura 5. TGA de tres ciclos redox para la muestra CW-La

La conversión de la muestra CW-Ni en la etapa de reducción para los tres ciclos fue de 91.5, 90.2 y 90.9 % respectivamente, mostrando una ligera disminución del primero al segundo ciclos redox. Este comportamiento puede ser atribuido a la formación de carbón hacia el final de la reducción. Sin embargo, la conversión entre el segundo y tercer ciclos se mantiene relativamente constante.

De manera alterna, la conversión de la muestra CW-La en la etapa de reducción para los tres ciclos fue de 65.6, 69.1 y 69.5 % respectivamente, exhibiendo un ligero incremento conforme el número de ciclos aumenta. Este comportamiento puede ser atribuido a una mejor distribución del La en toda la muestra a medida que el

numero de ciclos aumenta, permitiendo así una mejor evolución de oxigeno hacia el exterior de la partícula de CoWO₄.

Un análisis detallado a la curva de reducción con metano durante el segundo ciclo de TGA para la muestra CW (Figura 3) se puede apreciar que la señal de perdida de peso se compone de tres regiones. En la primera (I) se observa un pequeño escalón que presumiblemente corresponde a la reducción del CoO con metano de acuerdo a la siguiente reacción:

$$\operatorname{CoO} + \operatorname{CH}_4(g) \to \operatorname{CO}(g) + 2\operatorname{H}_2(g) + \operatorname{Co}$$
 (7)

mientras que en la segunda región (II), la señal de TGA exhibe una prolongada curva decreciente en (región II) finalmente hacia el final de la reducción, hay un cambio en la curvatura de la señal (región III) de diferente pendiente hasta alcanzar una conversión de 79.7%. Mientras que la segunda caída (región II), marcada por un cambio de pendiente, presumiblemente corresponde a la reducción del WO₃ a WO₂ con metano de acuerdo a las siguientes dos posibles reacciones;

$$WO_3 + CH_4(g) \rightarrow CO(g) + 2H_2(g) + WO_2$$
(8)

$$4WO_3 + CH_4(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) + 4WO_2$$
(9)

Finalmente, la tercera región (III), que es marcada por otro cambio de pendiente casi perpendicular al plano X (tiempo) y que representa una importante velocidad de reducción, presumiblemente se le atribuye a la etapa final de reducción del WO_2 a W, de acuerdo a las siguientes reacciones:

$$WO_2 + 2CH_4(g) \rightarrow 2CO(g) + 4H_2(g) + W$$
(10)

$$2WO_2 + CH_4(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) + 2W$$
(11)

Para los casos de las muestras dopadas CW-Ni (Figura 4) y CW-La (Figura 5) se puede apreciar que las señales de reducción (segundo ciclo), presentan de forma mas evidente las tres regiones marcadas por el cambio de pendiente de estas curvas hasta llegar a perdidas de peso correspondientes a una conversiones del 90.2 y 69.1 %, respectivamente.

Estudios realizados por Leclerc et al.¹⁶ y Vermaire et al.¹⁷ relacionados con la reducción del WO₃ en mezclas de CH₄/H₂ confirman que el comportamiento del WO₃ durante la reducción se efectúa de manera secuencial de acuerdo a; WO₃ \rightarrow WO₂ \rightarrow W.

Mediante el calculo de la pendiente lineal, $\Delta(\%W)/\Delta t$, durante la perdida de peso de cada muestra se puede evaluar y a la vez comparar la velocidad de reducción en cada región arriba descrita. Por lo tanto, la Tabla 2 presenta la velocidad de reducción calculada para cada región anteriormente descrita:

Muestra	CoO → Co (Región I)	$WO_3 \rightarrow WO_2$ (Región II)	$WO_2 \rightarrow W$ (Región III)
	$\Delta(\%W)/\Delta t \ (min^{-1})$	$\Delta(\%W)/\Delta t \ (min^{-1})$	$\Delta(\%W)/\Delta t \ (min^{-1})$
CW	0.0486	0.1113	0.2495
CW-La	0.3695	0.0649	0.6868
CW-Ni	1.6680	0.3399	1.3890

Tabla 2. Velocidades lineales $\Delta(\%W)/\Delta t$ para las etapas de reducción de CW, CW-La y CW-Ni.

Las velocidades de reducción que se presentan en la Tabla 2 muestran que para la reducción de CoO \rightarrow Co (región I) la muestra CW-Ni exhibe la mayor velocidad de reducción siendo 34 y 4.5 veces mayor a la de la muestras CW y CW-La, respectivamente. Esto puede explicarse por un marcado efecto catalítico del Ni hacia la oxidación del metano. De acuerdo a estos resultados, tanto el Ni seguido por el La promueven la oxidación del metano mediante un marcado efecto catalítico principalmente en el Ni¹⁵.

Para la etapa de reducción de $WO_3 \rightarrow WO_2$ el orden de velocidades de reacción de menor a mayor se dan son de la siguiente forma: CW-La < CW < CW-Ni. Aquí de nuevo tanto el Co (previamente reducido durante la región I) y el Ni presentan un fuerte efecto catalítico hacia la liberación de oxigeno con una velocidad de reducción de 3 veces mayor a la de la muestra CW base, mientras que la muestra dopada con La tiene un efecto contrario y al parecer funge como una barrera que impide la liberación del oxigeno durante la reducción del W⁺⁶ al W⁺⁴.

La etapa de reducción final (región III) de W^{+4} a W^{0} presenta las mayores velocidades de reacción de entre todas las regiones y de la misma manera vuelven a presentar un comportamiento similar al observado durante la etapa (I) para las tres muestras, con CW-Ni siendo aproximadamente 2 y 6 veces mayor comparada con al de las muestras CW-La y CW, respectivamente.

3.4 Seguimiento de la Reacción de Reducción

El seguimiento de reacción durante la etapa de reducción (pruebas de TGA) se efectúo mediante el análisis de la composición de los gases de salida, el cual fue monitoreado mediante cromatografía de gases. En la Figura 6 se presenta el balance de materia de los de gases de producto correspondiente al segundo ciclo redox durante la etapa de reducción de la muestra CW.

Figura 6. Productos de la reacción de la muestra CW con metano.

De acuerdo a esta Figura se puede observar que la muestra CW presenta al inicio de la reacción una clara inclinación hacia la reacción de oxidación parcial del metano (reacción 4), la cual se favorece sobre la oxidación total, ya que la evolución de H_2 y CO es mayor sobre el CO₂ a tiempos que van desde los 1 a 10 minutos con un máximo de 9.6 x 10⁻⁰⁶ moles de H_2 producidos. Sin embargo, a mayores tiempos de reducción, (20-35 min) la tendencia es a la disminución de la oxidación parcial con el incremento paulatino de la oxidación total (reacción 5) generando un incremento en la concentración de CO₂ en forma gradual hacia el final de la reacción. En esta Figura también se presenta la formación de carbón mediante la pirolisis del metano, cuya concentración se mantiene a niveles bajos, del orden de 1 x 10⁻⁰⁶ moles. Sin embargo, a través de esta reacción de pirolisis, (reacción 7) es que se presenta la producción de H₂ adicional.

$$CH_4 = 2H_2 + C \tag{7}$$

Resumiendo lo anterior y manejándolo en términos de selectividad, la muestra CW en los primeros diez minutos favorece la oxidación parcial presentando un valor máximo de 70%, mientras que la oxidación total de metano solo alcanza un 25%. Sin embargo, hacia el final de la reacción los valores de las selectividades presentan un marcado efecto contrario.

El seguimiento de reducción con metano mediante el análisis de gases de producto de la muestra CW-Ni se presenta en la Figura 7.

En esta Figura se puede apreciar que la producción de hidrógeno y monóxido de carbono mediante la muestra CW-Ni (productos de la oxidación parcial) se ve disminuida al inicio de la reacción en el rango que va desde los 0 - 10 minutos, en donde claramente se ve favorecida la reacción de oxidación total del metano debido a la importante producción de CO_2 y una relativamente baja producción de H_2 . Es de hacer notar que este

comportamiento domina la mayor parte de la prueba ya que la cantidad de CO_2 es mayor a la del CO producido en un 75% del tiempo que dura la prueba. Sin embargo, los niveles de CO_2 van disminuyendo de forma paulatina a medida que avanza la reacción y hacia el final de la prueba se aprecia un incremento significativo del hidrogeno producido por la combinación de las reacciones de oxidación parcial y pirolisis del metano.

Figura 7. Productos de la reacción de la muestra CW-Ni con metano.

De esta manera, la selectividad a la reacción de oxidación total es favorecida al inicio de la reacción con un valor máximo del 80%, mientras que al final de la reducción la selectividad hacia la oxidación parcial alcanza valores del 57% combinado con un 40% para la pirolisis de metano, explicando así los altos niveles de producción de H_2 , los cuales se encuentran en el orden de los 2.3 x 10⁻⁰⁵ moles.

La Figura 8 presenta el seguimiento de la reacción de reducción de la muestra CW-La con metano. En esta Figura se puede observar que se genera una importante depositación de carbono, la cual es mayor comparada con las cantidades formadas por las muestras CW-Ni y CW las cuales exhiben una menor producción de carbón.

Adicionalmente, se puede apreciar que los valores de producción de CO_2 son mayores que para el CO, lo cual indica que la reacción de oxidación total es mayormente favorecida sobre la parcial a lo largo de la reacción.

En cuanto a la selectividad para la muestra CW-La, la reacción de oxidación total presenta valores cercanos al 50%, mientras que para la oxidación parcial y la pirolisis del metano se mantienen en el orden del 25% a lo largo de la reacción. Finalmente, hacia el final de la reacción la reacción de pirolisis es la mayormente favorecida.

Figura 8. Productos de la reacción de la muestra CW-La con metano.

Bajo las condiciones en que se efectuaron las reducciones (900°C y 5% CH_4/Ar) y comparando de manera general los resultados de las Figuras 6, 7 y 8, se puede concluir que los mayores valores de selectividad hacia la oxidación parcial del metano (reacción 4) se presenta en la muestra CW seguida por CW-Ni y finalmente CW-La. Mientras que de manera alterna, las muestras dopadas con Ni y La presentan una alta selectividad hacia la oxidación total de metano (reacción 5). Esto puede explicarse debido al marcado incremento de las velocidades de evolución de oxigeno cuando el CoWO₄ es dopado con Ni y/o La (muestras CW-Ni y CW-La).

De acuerdo a los resultados anteriormente descritos, es natural suponer que el CoWO₄ (CW) sea un buen candidatos a usarse bajo un esquema de reacción de oxidación parcial (POX) para una generación de gas de sintáis mediante ciclos redox y de manera similar, los materiales dopados CW-Ni y CW-La son buenos candidatos a usarse bajo el esquema del proceso de "Chemical Looping Combustion" (CLC) para la producción de energía y CO₂ factible de ser secuestrado. Ambos esquemas tienen una ventaja al utilizar estos compuestos como transportadores de oxigeno, ya que en la etapa de su reoxidaxión con vapor de agua se genera H₂ adicional.

4. Conclusiones

El CoWO₄ fue sintetizado (CW) y dopado con 10% Ni (CW-Ni) y 10% La₂O₃ (CW-La) para ser evakuados como transportadores de oxigeno en 5% CH₄/Ar (reducción) y 5% H₂O/Ar (oxidación) para la generación de hidrogeno a 900°C bajo el esquema de la oxidación parcial del metano (POX) o energía por Chemical Looping Combustion (CLC) a través de ciclos redox.

Se determina que las muestra sintetizada CW posee la estructura cristalina $CoWO_4$, mientras que la muestra dopada con Ni (CW-Ni) presenta las fases cristalinas NiWO₄ y NiO y con La (CW-La) las fases Co_3O_4 y La₂WO₆ de manera adicional a la del CoWO₄. El cálculo del tamaño de cristalito resultó de menor a mayor

tener el siguiente orden: CW-Ni < CW-La < CW. Las imágenes de MEB mostraron formación de aglomerados después de que las muestras fueros expuestas a ciclos redox.

Durante la etapa de reducción con metano, la muestra CW-Ni presentó la mayor conversión (~90%), la cual fue atribuida a un efecto catalítico del Ni, mientras que con las muestras CW y CW-La se obtuvieron conversiones promedio del 69 y 80%, respectivamente. En esta etapa, las muestras presentaron tres marcados cambios en la velocidad de reacción (tres regiones). La primera región (I) fue atribuida a la reducción del CoO \rightarrow Co, la segunda (II) fue asociada con la reducción del WO₃ \rightarrow WO₂ y finalmente, la tercera (III) fue relacionada con el cambio WO₃ \rightarrow W.

Mediante el calculo de la pendiente lineal, $\Delta(\%W)/\Delta t$, durante la etapa reducción se evalúo la velocidad de reducción en cada región. Para el paso CoO \rightarrow Co (región I) la muestra CW-Ni exhibió la mayor velocidad de reducción siendo 34 y 4.5 veces mayor con respecto a la que presentaron las muestras CW y CW-La, respectivamente. Este efecto fue explicado a partir de un marcado efecto catalítico del Ni hacia la oxidación del metano. Para la etapa WO₃ \rightarrow WO₂ el orden de velocidades de menor a mayor fueron; CW-La < CW < CW-Ni el cual fue asociado con el Co (previamente reducido durante la región I) y el Ni fungiendo como catalizadores hacia la liberación de oxigeno, mientras que La₂WO₆ en la muestra CW-La tiene un efecto contrario y se comporta impidiendo la liberación del oxigeno durante la reducción del W⁺⁶ al W⁺⁴, efecto que permanece sin explicación y que es materia de estudios posteriores. La etapa de reducción final (región III) de W⁺⁴ a W^o presentó las mayores velocidades de reducción seguido en orden por las muestras CW-La y CW, respectivamente.

La mayor selectividad que presenta la muestra CW hacia la oxidación parcial del metano, la hacen un candidato potencial para usarse en la generación de gas de síntesis mediante ciclos redox. Mientras que de manera alterna, CW-Ni y CW-La mostraron una mayor selectividad en la oxidación total del metano, materiales que los hacen muy accesibles a emplearse bajo el esquema del proceso de "Chemical Looping Combustion" (CLC) para la producción de energía.

5. Agradecimientos

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

6. Referencias

¹ Draper E.L., Becker R.A., "Research and Development Needs for the Sequestration of Carbon Dioxide as Part of a Carbon Management Strategy", The National Coal Council, Washington, DC. (2000).

² Bauer S.H., Javanovic S., Yu C.L., Cheng H.Z., "Upgrading of Methane under Homogeneous Thermal Conditions: An Environmental and Economic Imperative", Energy and Fuels 11, 1204-1218 (1997).

- ³ Critical Perspectives on Energy and Power By Linley Erin Hall, Contributor Linley Erin Hall Published by The Rosen Publishing Group, 2006, ISBN 1404206892, 9781404206892
- ⁴ Ryden M., Lyngfelt A., Mattisson T., "Synthesis gas generation by chemical looping reforming in a continuosly operating laboratory reactor". Fuel 86 (2007) 1021-1035.
- ⁵ Mattisson T, Lyngfelt A. "Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂" Proceedings of the second nordic minisymposium on carbon dioxide capture and storage, Göteborg, Sweden; 2001.
- ⁶ Fathi M, Bjorgum E, Viig T, Rokstad OA. "Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen" Catal. Today 63 (2000) 489–97.
- ⁷ S. Takenaka., T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura and K. Otsuka . Journal of Catalysis, 228, 66-74 (2004a).
- ⁸ De Los Ríos Castillo T., Lardizábal Gutiérrez D., Collins Martínez V., López Ortiz A. Int. J. Chem. React. Eng. 3, A33 (2005).
- ⁹ M. De Simó, U.S. Patent No. 1,899,184 assigned to Shell Development Company, February 28, (1933).
- ¹⁰ W. K. Lewis Jr., U.S. Patent No. 2,607,670 Assigned to standard oil development company, (1952).
- ¹¹ B. J. Mayland., A. Clark . U.S. Patent No. 2,566,620 Assigned to Phillips Petroleum Company, (1951).
- ¹² De Los Ríos Castillo T., Collins Martínez V., Delgado Vigil M. D., and López Ortiz A., "Synthesis, Characterization and Stability Performance of CoWO₄ as an Oxygen Carrier under Redox Cycles towards Syngas Production", International Journal of Chemical Reactor Engineering, 5 (2007) A30.
- ¹³ Zhu T., Flytzani-Stephanopoulos M. "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂". Applied Catalysis A: General 208 (2001) 403-417.
- ¹⁴ Fonseca Lucredio A., Jerkiewickz G., Moreira Assaf E., "Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions". Applied Catalysis General 333 (2007) 90-95.
- ¹⁵ Martinez-Ortega F., Batiot-Dupeyrat C., Valderrama G., Tatiboue J.M.. "Methane catalytic combustion on La-based perovskita catalysts". C.R. Acad. Sci. Paris, Se'rie Ilc, Chimie; Surface chemistry and catalysis chemistry, 4 (2001) 49-55..
- ¹⁶ Leclercq, G., Kamal, M., Giraudon, J. M., Devassine, P., Feigenbaum, L., Leclercq, L., Frennet, A., Bastin, J. M., L^o ofberg, A., Decker, S., and Dufour, M., J. Catal. **158**, 142 (1996).
- ¹⁷ Vermaire, D. C., and van Berge, P. C., J. Catal. **116**, 309 (1989).