
**PRODUCCION DE GAS DE SINTESIS A PARTIR DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ POR OXIDACION
PARCIAL DEL METANO**

Ma. Isela Sosa Vázquez, David Delgado Vigil, Virginia Collins-Martínez, Alejandro Lopez Ortiz

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

Tel (614)439-4815, Fax (614)439-1130, alejandro.lopez@cimav.edu.mx

Modalidad: oral

RESUMEN

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ se presenta como un nuevo material donador de oxígeno para la producción de hidrógeno por el proceso de oxidación parcial (POX) de metano mediante ciclos redox. En este proceso el O_2 requerido para el POX es proporcionado por un material que almacena oxígeno y que lo libera bajo atmósferas reductoras produciendo gas de síntesis por: $\text{CH}_4 + \text{MeO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{Me}$, donde MeO es un óxido metálico y Me es el metal reducido. En el segundo paso del proceso el Me es oxidado con H_2O (g) para continuar produciendo hidrógeno mediante: $\text{H}_2\text{O} + \text{Me} \rightarrow \text{MeO} + \text{H}_2$. Finalmente el MeO es regenerado y recirculado al paso inicial del proceso. La temperatura de reducción del Fe_2O_3 con CH_4 se reporta cercana a 900°C . Sin embargo a esta temperatura se favorece la depositación de carbón y la sinterización del Fe_2O_3 . El objetivo del presente trabajo es la producción de H_2+CO (gas de síntesis) relación 2:1 a través de la evaluación de los ciclos redox la cual se efectuó a 700°C a través del sistema de reacción por TGA con seguimiento de reacción por recolección de muestras gaseosas analizadas a partir de cromatografía de gases. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con Ni en red. La caracterización de los materiales se llevo a cabo por DRX, área BET y SEM. Los resultados de selectividad hacia la POX son: 4.93, 7.50 y 15.86% respectivamente, los cuales evidencian la capacidad de los materiales para producir gas de síntesis donde, el excedente de H_2 es proveniente de la pirolisis del metano la cual forma una cantidad de carbón en la superficie del material. En el ciclo de oxidación, estos materiales son capaces de promover la gasificación del carbón en la superficie del material donde el $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con Ni en red evita la coquificación en la superficie del material, evitando así, la sinterización del mismo.

Introducción

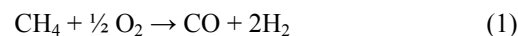
El calentamiento global del planeta a generado una serie de cambios climatológicos, los cuales están afectando severamente a la tierra, por mencionar algunos de ellos tenemos los huracanes con mayor frecuencia, lluvias mas intensas, sequías, incendios forestales, glaciares en deshielo, lo que en consecuencia acabarían con el planeta si no se toman medidas emergentes y cambios radicales.

Estos cambios climáticos provocados por los gases invernadero entre los cuales se encuentra el dióxido de carbono (CO₂) como principal causal derivados en una alta concentración por las emisiones de gases de las industrias químicas y las emisiones automovilísticas. Por ello, en la mayoría de los países están tomando acciones hacia una cultura de energías sustentables y ambientalmente aceptables donde, se considera al hidrogeno como una alternativa viable en aplicaciones hacia las nuevas tecnologías que tratan de dar respuesta a estas necesidades mundiales actuales.

Desde hace tiempo el hidrógeno ha sido una importante materia prima para la industria química y del petróleo, además debido a que solo produce vapor de agua durante su combustión, lo cual lo hace una opción viable para reemplazar a los combustibles fósiles¹. Sin embargo, los procesos convencionales que durante años se han utilizado para la producción de hidrógeno resultan ser sumamente costosos y con eficiencias bajas, por esto en la actualidad se desarrollan nuevas tecnologías para la obtención de hidrógeno.

Así la producción de hidrógeno viene a convertirse en el primer paso para alcanzar la gran meta: una transición a la economía basada en este combustible, que permita el advenimiento de una energía sustentable y ambientalmente aceptable. Una estrategia que puede resultar efectiva para desarrollar procesos alternos que permitan lograr esta meta, puede ser a partir de la introducción de modificaciones a los procesos convencionales de producción de H₂ basados en combustibles fósiles, tales como reformación de vapor, oxidación parcial y gasificación de carbón, a fin de volverlos más eficientes².

En particular, la producción de hidrógeno bajo el concepto de oxidación parcial de metano (POX) la cual esta basada en la siguiente reacción:



Es un proceso cuya tecnología es bien conocida a escala industrial, sin embargo tiene 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 extremadamente costoso.

Una alternativa para mejorar la producción de hidrógeno bajo este concepto de reacción esta basado en la modificación del concepto tradicional de oxidación parcial de metano (POX), el cual consta de dos pasos. En el primero, el oxígeno requerido para la reacción POX es suministrado mediante un material que almacena oxígeno, un óxido metálico (MeO). Este oxígeno es liberado en atmósfera reductora (metano) produciendo gas de síntesis mediante la siguiente reacción³.



donde el Me es el metal reducido. En el segundo paso del proceso, el material reducido (Me) es reoxidado con vapor de agua por medio de:



De tal forma que el óxido metálico regenerado (MeO) es enviado al inicio del proceso creando un sistema continuo y produciendo hidrógeno adicional a la primera etapa. A este proceso se le ha denominado de forma genérica POX-MeO. Entre las principales ventajas de este proceso se encuentran la eliminación de la planta de oxígeno “*en sitio*” y la reducción de la temperatura en el proceso de oxidación parcial (por debajo de los 900°C), lo cual conllevará a disminuir costos energéticos y de operación. Además incrementando la producción de H₂ debido a que este se produce tanto en la etapa de oxidación parcial de metano como en la de regeneración del óxido metálico.

Los antecedentes de algunas modificaciones al proceso POX se reportan en los estudios de De Simó⁴, Lewis⁵ y Mayland et al.⁶, los cuales utilizaron el concepto del óxido metálico donador de oxígeno aplicado al proceso de gasificación de carbón. En la última década, surgió una versión modificada de este proceso, misma que fue nombrada “Tecnología Redox”⁷. Esta tecnología esta basada en los ciclos reducción/oxidación de los óxidos de hierro. Estos ciclos redox consistieron en atmósferas alternas de gas de síntesis y vapor de agua para las etapas de reducción y oxidación, respectivamente.

En un estudio reciente realizado por Otzuka y Takenaka⁸ utilizaron al óxido de hierro como un material para el almacenamiento de hidrógeno a partir de ciclos redox con $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. La etapa de reducción del hierro únicamente produjo CO_2 y H_2O . Mientras que el paso siguiente de oxidación del hierro con vapor de agua produjo hidrógeno puro. En otro estudio por Otsuka et al.⁹ también reportan la adición de diferentes metales como Al, Cr, Zr, Ga y V (3% mol) para estabilizar al óxido de hierro al ser sometido a ciclos redox de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, después de tres ciclos redox se observaron evidentes signos de sinterización con la consecuente pérdida de actividad. Takenaka et al.¹⁰ reportan un efecto estabilizador del Mo y Rh (5% mol) en el óxido de hierro para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno mediante ciclos redox, utilizando atmósferas de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, reportándose que la producción de hidrógeno disminuye un 25% después del tercer ciclo y hasta un 50% durante el quinto ciclo, a su vez el área superficial (BET) del óxido metálico mixto, Rh-Mo-Fe, pierde un 36% después del primer ciclo redox, mostrando claros signos de pérdida de actividad del material donador de oxígeno.

Los óxidos de hierro han sido utilizados ampliamente para la producción de calor a través de ciclos redox en altas temperaturas ($T > 900^\circ\text{C}$) por medio del concepto de proceso llamado “chemical looping”¹¹. El cual consiste en reducción de Fe_2O_3 utilizando un combustible, generando calor, CO_2 y H_2O . En este paso la condensación del vapor de agua permite la secuestración de CO_2 de alta pureza. Mientras que, durante el paso de oxidación con vapor de agua de Fe a Fe_3O_4 se produce hidrógeno de alta pureza.

En función a lo reportado en la literatura al óxido de hierro se le reconoce por su alto contenido de oxígeno y a su habilidad para oxidar completamente al metano ($T > 800^\circ\text{C}$) generando CO_2 y H_2O como únicos productos gaseosos. Sin embargo, hasta el momento no se han reportado trabajos que involucren el uso de óxidos de hierro para producir hidrógeno vía oxidación parcial del metano (POX). Aunque este ha sido utilizado ampliamente para producir H_2 mediante la reducción del H_2O en el paso de regeneración del óxido metálico.

Finalmente, una de las desventajas del uso del óxido de hierro radica en su alta temperatura de reducción ($T > 800^\circ\text{C}$) con metano. Otzuka et al.⁸ reportan la adición de níquel al óxido de hierro a fin de disminuir esta temperatura.

Los óxidos de cerio (Ce), terbio (Tb) y praseodimio (Pr) han sido reconocidos por su gran capacidad de transferencia de átomos de oxígeno en su estructura y por comportarse en forma semejante a una “bomba de oxígeno” capaz de almacenar y liberar este átomo en forma cíclica³.

En la literatura, la reacción sólido gas entre el metano y el CeO_2 ($T > 600^\circ\text{C}$) ha sido reportada, produciendo gas de síntesis en una relación molar $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, además del CeO_2 siendo regenerado a su estado inicial mediante reoxidación con vapor de agua produciendo hidrogeno de alta pureza ($T < 700^\circ\text{C}$), completando así el ciclo redox. Como lo evidencia experimentalmente Otzuka et al.⁹. Ellos también demostraron que H_2 y CO son selectivamente producidos por la reacción de metano con oxido de cerio a temperaturas mayores o iguales a 700°C .

Un caso especial de este tipo de materiales es la solución sólida Ceria-Zirconia (CZ), la cual fue desarrollada como un notable material de almacenamiento de oxígeno para aplicaciones en catalizadores de tres vías en la industria automotriz. El principio en que se basa su funcionamiento se explica a partir de un proceso de cambio de valencia de Ce^{+4} a Ce^{+3} . Tomando en cuenta que los radios iónicos efectivos del Ce^{+4} , Ce^{+3} y Zr^{+4} son 0.097, 0.114 y 0.084, respectivamente y que el proceso de almacenamiento y liberación de oxígeno se produce a partir del incremento del volumen del compuesto de cerio, el cual esta en proporción al cambio del estado de oxidación de Ce^{+4} a Ce^{+3} , puede entenderse que la energía de estrés generada por la expansión del volumen, podría restringir cualquier cambio de valencia en el cerio. Entonces, desde este punto de vista se espera que la introducción de los iones de zirconio de menor tamaño en la celda unitaria del compuesto de cerio pueda ser capaz de compensar la expansión del volumen y facilitar el proceso de cambio de valencia.

Todo este proceso anteriormente descrito da como resultado un incremento en la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de la Ceria¹². Debido a esta característica (OSC), los óxidos mixtos de cerio han sido exitosamente utilizados en catalizadores de oxidación, como por ejemplo en combinación con el catalizador de oxido de manganeso, a manera de composito, en la oxidación del fenol, amoniaco y piridina¹³. Además, Luo et al. han reportado recientemente, el uso de un oxido mixto de manganeso y cerio como catalizador de oxidación de compuestos orgánicos volátiles¹⁶. No obstante las importantes características arriba mencionadas del CZ hacia la oxidación parcial del metano, su capacidad de almacenamiento de oxígeno es significativamente limitada.

Tomando en cuenta las características que destacan a cada oxido (Fe y CZ) se presume que la combinación de la alta capacidad de oxígeno del hierro y la habilidad del oxido de Cerio de transferir y aceptar oxígeno en su estructura, de cómo resultado un material con una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y que además sea capaz de llevar a cabo la oxidación parcial del metano para producir H_2 . Por lo tanto en función a lo anteriormente descrito, el objetivo del presente trabajo es la producción de H_2+CO (gas de síntesis) relación 2:1 a través de la evaluación de los ciclos redox la cual se efectuó a 700°C a través del sistema de reacción

por TGA con seguimiento de reacción por recolección de muestras gaseosas analizadas a partir de cromatografía de gases.

2.- Experimental

Las muestras sintetizadas en el presente trabajo consistieron en mezclas de Fe_2O_3 y $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. A la combinación de cantidades equimolares de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ y Fe_2O_3 se le llamo FeCZ. La mezcla de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ y Fe_2O_3 en una relación molar de de 5:1 se le dio el nombre de Fe5CZ y finalmente a la muestra Fe5CZ dopada con 0.05 moles de Ni se le dio el nombre de Fe5CZNi0.05. Estas muestras se sintetizaron mediante la coprecipitación de las cantidades molares necesarias de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Merck), $\text{ZrOCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Spectrum Chemical Mfg-Corp) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker). Cada uno de los reactivos fueron disueltos en 50 ml de agua deionizada y posteriormente fueron precipitados con una solución estequiométrica de hidróxido de amonio. La adición de la solución precipitante se llevo a cabo utilizando una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a 80°C hasta sequedad. La muestra fue después calcinada a 900°C por 4 horas.

El área BET se determinó usando un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Inc. En el análisis de rayos X se usó un difractómetro Phillips XPERTMPD con $\text{CuK}\alpha$. El desempeño de los ciclos de reducción-oxidación (REDOX) fue evaluado a 700°C mediante termogravimetría (TGA) en una micro-balanza analítica TGA-50/50H Shimadzu, con un flujo de metano/argón al 5%. La oxidación se realizó por arrastre de vapor de agua empleando argón. La evaluación de los gases de salida se efectuó mediante cromatografía de gases PERKIN ELMER.

3.- Resultados y discusión

Rayos X

De acuerdo a la figura 1a) el patrón de difracción de FCZ revela de forma evidente que esta compuesta por una combinación de las estructuras de hematita (Fe_2O_3) y de la solución sólida $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, no observándose ninguna señal de difracción que pudiera identificarse con una fase mixta entre Fe con respecto al Ce o Zr. En la misma Figura el patrón b) que corresponde a la muestra F5CZ observamos que la estructura se presenta de forma similar al patrón de difracción que la muestra 1a) aun y cuando esta contenga 5 veces mas de la estructura de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. En la misma Figura el patrón de difracción de la muestra Fe5CZ0.05Ni (c) presenta las mismas señales que la muestra FeCZ además de la señal del óxido de níquel (NiO) que se encuentra en una cantidad de 0.05 molar en red no presentando aparentemente alteración de corrimiento en la

estructura debida al NiO y esto podemos asumir que es porque se encuentra el oxido de níquel en cantidades pequeñas las cuales no siendo lo suficientemente grande la cantidad existente en la red del cerio-zirconio.

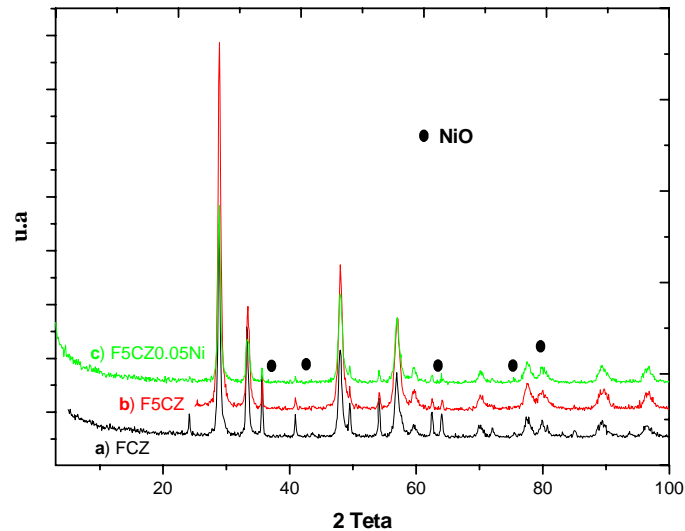


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) FCZ, b) Fe5CZ, y c) Fe5CZ0.05Ni.

Área BET

En la Tabla I se presenta el área superficial BET de las muestras empleadas en el presente trabajo, así como el tamaño de cristal obtenido por la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de difracción de rayos X.

Tabla I. Áreas BET y tamaño de cristal para los materiales en estudio

Muestra	BET	dp
	(m ² /g)	nm
FCZ	3.4	21.64
F5CZ	2.71	17.32
F5CZ0.05Ni	8.17	10.82

Como puede observarse en la Tabla 1, la muestra que contiene Ni en red presenta un tamaño de cristal menor a las muestras FeCZ y Fe5CZ generando como consecuencia un incremento en el área superficial. Este incremento en área superficial obtenido por la muestra Fe5CZ0.05Ni esta de acuerdo con los resultados reportados por Takenaka et al.,¹⁰ el cual observo un incremento en el área superficial BET del 66% al agregar

Ni al Fe_2O_3 en una relación molar de 5:1. También ellos observaron que el Fe_2O_3 es mas susceptible de sinterizarse por su exposición a altas temperaturas de calcinación como las empleadas en el presente trabajo (900°C) lo cual explica que a medida que la cantidad e Fe es mayor en las muestras estas presentan crecimiento en el tamaño de cristalito y por consecuencia una disminución en el área superficial BET como se observa en los resultados de la Tabla 1 para las muestras Fe5CZ y FeCZ.

SEM

En la Figura 2 se muestran las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras FCZ, F5CZ y F5CZ0.05Ni en las cuales la morfología de estas presenta formas del tipo de solución sólida. En cuanto al tamaño de las partículas es mayor a las 15 micras y esta constituida por regiones nula porosidad de los materiales sintetizados.

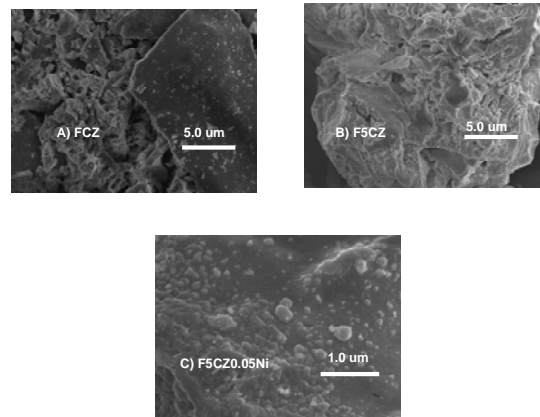


Figura 2. Micrografías SEM de las muestras, a) FCZ, b) Fe5CZ, y c) Fe5CZ0.05Ni.

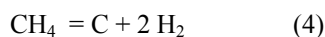
Evaluación de la Reacción de Oxidación Parcial del Metano

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos a partir del balance de materia base carbón realizado mediante el análisis de gases de salida de reacción del TGA por la técnica de cromatografía de gases. Los gases de salida del reactor de TGA fueron principalmente H_2 , CO y CH_4 . Estos resultados son presentados en la Tabla 2 como: Relación de H_2/CO y selectividades hacia las reacciones de oxidación parcial y pirolisis de metano.

Tabla 2. Resultados del balance de materia en base carbono de las muestras FCZ, F5CZ y F5CZ0.05Ni

Resultados del Balance de Materia durante la Reduccion			
Muestra	FCZ	F5CZ	F5CZ0.05Ni
H ₂ (mol)	2.41E-04	2.65E-04	4.56E-04
CO (mol)	5.94E-06	9.95E-06	1.90E-04
C dep (mol)	1.14E-04	1.22E-04	3.80E-05
Relación H ₂ /CO	40.60	26.65	2.40
Selectividad a Parcial	4.91	5.62	42.38
Selectividad a Pirolisis	94.21	68.93	8.48

El proceso convencional de oxidación parcial de metano (OPM) produce gas de síntesis en una relación H₂/CO de aproximadamente 2. Sin embargo, los resultados para todas las muestras que se presentan en la Tabla 2 resultaron en una relación de H₂/CO > 2. Este resultado puede ser atribuido a la producción de hidrógeno adicional a la reacción de OPM y proveniente de la reacción pirolisis del metano de acuerdo a:



Sin embargo, para la muestra Fe5CZ0.05Ni la relación H₂/CO ≈ 2. Esto significa que la reacción de oxidación parcial de metano está siendo favorecida en mayor proporción con respecto a los otros dos materiales presentados en la Tabla 2. Este comportamiento también se ve reflejado en la selectividad hacia la OPM, la cual tiene un valor de hasta 42.4%, el más alto para los materiales estudiados en el presente trabajo. Este comportamiento puede ser explicado en base al comportamiento catalítico del Ni presente en la muestra y que favorece el incremento de la reacción de oxidación parcial como lo han comprobado otros investigadores en esta clase de óxidos metálicos⁸⁻¹⁰.

Por otra parte, tanto la muestra FeCZ así como la Fe5CZ presentan una evidente preferencia hacia la reacción (4) en donde la única especie gaseosa producto de esta es hidrógeno con la consecuente depositación de carbón. La mayor selectividad observada en los resultados de la Tabla 3 de estos materiales hacia la reacción de pirolisis sobre la de OPM da como consecuencia relaciones H₂/CO significativamente mayores a 2. Este comportamiento puede explicarse en base a que a medida que se incrementa la relación Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ a Fe₂O₃ desde la muestra FeCZ a Fe5CZ la cantidad de oxígeno presente disponible para reaccionar con el metano disminuye, ya que el contenido de oxígeno presente en el Fe₂O₃, factible de ser utilizada en la reacción de oxidación parcial es mucho mayor que la que pudiera ser extraída del Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ al reducirse esta última. Por lo tanto, una reducción de la cantidad de oxígeno de red presente en la muestra Fe5CZ presumiblemente daría como consecuencia una mayor selectividad hacia la reacción (4) de pirolisis de metano.

Por otra parte, en la Tabla 2 también pueden apreciarse los valores de carbón depositados para cada uno de los óxidos metálicos evaluados. Las muestras FCZ y F5CZ presentan valores muy parecidos de carbón depositado aun cuando sus selectividades varían entre ellos. Esto se debe a la reactividad de cada muestra entre si ya que la cantidad de metano reaccionado fue mayor para la muestra F5CZ que para la FCZ. Como era de esperarse la menor cantidad de carbón depositado se presenta en el caso de la muestra Fe5CZ0.05Ni en donde la presencia del Ni la cual provoca una mayor reactividad hacia la OPM da como consecuencia este resultado.

Los resultados del balance de carbón obtenidos durante al regeneración de oxido metálico con vapor de agua por arrastre con N_2 se presentan en la Tabla 2. En esta tabla se reportan las moles de carbón gasificado durante la etapa de oxidación con vapor de agua (C gasif. mol) así como las moles de H_2 y de monóxido de carbono presentes en el gas producto.

Los resultados indican que la reacción dominante en este paso es la gasificación del carbón depositado, dado que fue la única especie gaseosa que contenía carbón en el gas de producto. Un resultado significativo es que el material que es capaz de gasificar al 97.9% el carbón depositado durante la etapa de reducción fue la muestra F5CZ0.05Ni seguida por FCZ con un 65.9% y finalmente con una menor capacidad de gasificación de carbón la muestra F5CZ con un 12.4 %.

Tabla 2. Valores de gasificación del Carbón en el ciclo de Oxidación para los materiales FCZ, F5CZ y F5CZ0.05Ni

Resultados del Balance de Materia durante la Oxidacion			
Muestra	FCZ	F5CZ	F5CZ0.05Ni
H_2 (mol)	7.320E-05	1.480E-05	6.870E-05
CO (mol)	7.510E-05	1.510E-05	3.720E-05
C gasif (mol)	7.510E-05	1.510E-05	3.720E-05
Relación H_2/CO	0.97	0.98	1.85
% C Regenerado	65.9	12.4	97.9

Este resultado puede ser explicado en base a que la muestra F5CZ presenta la mayor depositación de carbón de durante la etapa de reducción que las muestras F5CZ0.05Ni y FCZ, respectivamente, por lo que es probable que el encapsulamiento de la solución $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ por el carbón depositado haga difícil la difusión

del vapor de agua hacia el interior de la partícula ya que a medida que aumenta la cantidad de esta solución sólida la regeneración de la muestra es menor.

Los resultados anteriormente descritos son en forma significativa una evidencia de que el uno de los mas importantes retos a resolver para la factibilidad del proceso POX-MeO es la eliminación o disminución en forma significativa de la reacción de pirolisis. Sin embargo, hasta el momento nos se han repostado trabajos que tengan como objetivo el cuantificar el impacto de la depositacion de carbón en el esquema redox de reacción propuesto aun con la salvedad de que diversos grupos de investigación han identificado el problema y solo se limitan a recomendar evitar la conversión completa del oxido metálico por debajo de valores del 70% para evitar la depositacion significativa de carbón, como los describen los trabajos de V. Galvita e.t. al.,¹⁷, K. Otsuka e.t. al.,⁹ y DeSime et. al.⁷.

Por otra parte, se ha encontrado en otros procesos que tienen como transportador de oxígeno a óxidos metálicos como: P. Cho¹¹, A. Goguet¹⁸ e Ishida M.¹⁹, que han reportado la formación de carbón en la superficie del material, a la cual puede ser dada por dos reacciones principalmente la de pirolisis y de Boudouard. Sin embargo, hasta el momento el presente trabajo ha sido el único en cuantificar de manera sistemática la cantidad de carbón depositado y evaluado en términos cuantitativos por rigurosos balances de materia el impacto de la reacción de pirolisis en este tipo de sistemas, la selectividad hacia la oxidación parcial estos tipos de óxidos metálicos así como la adición de un promotor (Ni) en el transportador de oxígeno, el cual resulto en una menor formación de carbón durante la etapa de regeneración, mayor producción de gas de síntesis así como en la casi total gasificación del carbón depositado.

4.- Conclusiones

Se sintetizo un material base $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ capaz de almacenar y liberar oxígeno de forma cíclica en atmósfera reductora de metano y oxidante de vapor de agua. Los materiales en base a $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ son capaces de producir gas de síntesis y los cuales son capaces tiene la desventaja de al mismo tiempo promover la reacción de pirolisis del metano. En estos materiales fue posible cuantificar de manera sistemática la cantidad de carbón depositado y evaluado en términos cuantitativos por rigurosos balances de materia el impacto de la reacción de pirolisis en este tipo de sistemas, la selectividad hacia la oxidación parcial de estos tipos de óxidos metálicos así como la adición de un promotor de Ni (muestra F5CZ0.05Ni) en el transportador de oxígeno, el cual resulto en una menor formación de carbón durante la etapa de regeneración, mayor producción de gas de síntesis así como en la casi total gasificación del carbón depositado sobre este.

Esta estrategia de promover al óxido metálico transportador de oxígeno con promotores de oxidación parcial como el Ni deberá ser estudiada más a fondo en trabajos futuros para elucidar el mecanismo mediante el cual actúa en el sistema de reacción y poder así reducir al máximo la selectividad hacia la indeseable reacción de pirolisis.

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. D. Delgado por su invaluable apoyo en la realización de las mediciones experimentales.

6.- Referencias

- ¹ *Proceedings of the 2001 Hydrogen Program Review Meeting, U.S.*, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/annual_review2001.html, Department of Energy, Hydrogen Program, (2001)
- ² T. S. Christensen, y I.I. Primdahl, *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, 73 (1994) 39.
- ³ Z. Kang, L. Wang, *Adv. Mater.* 15 (2003) 521.
- ⁴ M. De Simó, *U.S. Patent No. 1,899,184, 1933*, assigned to Shell Development Company.
- ⁵ W. K. Lewis, *U.S. Patent No. 2,607,670, 1952*, assigned to Standard Oil Development Company.
- ⁶ B. J. Mayland, A. Clark, *U.S. Patent No. 2, 566,620, 1951*, assigned to Phillips Petroleum Company.
- ⁷ R. Sime, J. Kuehni, L. Dsouza, E. Elizondo, S. Biollaz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 491.
- ⁸ K. Otsuka, S. Takenaka, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47, (6), 377-386 (2004)
- ⁹ K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, *J. Catal.* 175, 152-160 (1998)
- ¹⁰ S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura y K. Otsuka, *J. Catal.* 228 (2004) 66.
- ¹¹ P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 668-676
- ¹² H. Sobukawa, *R&D Rev. Toyota CDRL*, 37 (2002) 1.
- ¹³ Z.Y. Ding, S. Aki, M.A. Abraham, *Environ. Sci. Tech.* 29 (1995)
- ¹⁴ Z.Y. Ding, L. Li, D. Wade, E.F. Gloyna, *Ind. Chem. Eng. Res.* 37 (1998) 1707.
- ¹⁵ S. Aki, M.A. Abraham, *Ind. Chem. Eng. Res.* 38 (1999) 358.
- ¹⁶ J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, S.L. Suib, *Micro. Meso. Mater.* 35-36 (2000) 209.
- ¹⁷ Vladimir Galvita, K. Sundmacher, *Applied Catalysis A* 230 (2005) 121-127
- ¹⁸ A. Goguet, F. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, M.I. Petch, A. Ghenciu. *Journal of Catalysis* 226 (2004) 382 - 392
- ¹⁹ Ishida M., Jin H., Okamoto T., *Energy Fuels* 1998, 12, 223-229