

PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE METANO Y ÓXIDOS BIMETÁLICOS POR CICLOS REDOX

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, isela.sosa@cimav.edu.mx

Modalidad: Oral

RESUMEN

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Fe-CeZr) se presenta como un material donador de oxígeno para producir gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$) e hidrógeno mediante ciclos redox. 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: $\text{CH}_4 + \text{MeO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{Me}$, donde MeO es un óxido metálico y Me es el metal reducido. En el segundo paso del proceso el Me es reoxidado con H_2O (g) para producir hidrógeno por: $\text{H}_2\text{O} + \text{Me} \rightarrow \text{MeO} + \text{H}_2$. 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 gas de síntesis a través de la evaluación de ciclos redox a 700°C usando el análisis termogravimétrico (TGA) con seguimiento de reacción por cromatografía de gases. Fe_2O_3 (Fe), $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (CeZr), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Fe-CeZr), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Fe-5CeZr), Fe-CeZr (Fe-CeZr-Ni) y Fe-5CeZr (Fe-5CeZr-Ni) con 5% mol Ni fueron sintetizados por coprecipitación a partir de sus sales de nitrato, mientras que Fe-CeZr fue impregnada con 2% mol de Ni (Fe-CeZr-Ni-i). La caracterización de los materiales se llevo a cabo por DRX y área BET. Los resultados de selectividad hacia la oxidación parcial de metano fueron de: 23.47% (Fe), 25.52% (CeZr), 16.28% (Fe-CeZr), 31.92% (Fe-5CeZr), 99.40% (Fe-CeZr-Ni), 99.19% (Fe-5CeZr-Ni) y 99.41% (Fe-CeZr-Ni-i). Estos resultados evidencian la capacidad de los materiales sintetizados para producir gas de síntesis. De manera adicional, un excedente de H_2 fue producido mediante la indeseable reacción de pirolisis del metano, la cual produce carbón depositado en la superficie de los materiales. En el ciclo de oxidación, estos materiales son capaces de promover la gasificación del carbón previamente depositado donde las muestras Fe-CeZr-Ni, Fe-5CeZr-Ni y Fe-CeZr-Ni-i disminuyen la depositación de carbón y sinterización en el material.

Introducción

En la actualidad, el calentamiento global del planeta ha generado una serie de cambios climáticos, los cuales se ven reflejados en un incremento anual en la incidencia de huracanes, lluvias más intensas, sequías, incendios forestales, deshielo en los glaciares, etc., lo que en consecuencia dañarían de forma significativa la vida en el planeta si no se toman medidas emergentes y cambios radicales.

Estos cambios climáticos han sido provocados por la proliferación de gases invernadero entre los cuales se encuentra el dióxido de carbono (CO₂) como principal gas debido a sus altas emisiones a la atmósfera derivadas de la quema de combustibles fósiles por las industrias en general y del transporte (automotores). Por ello, en la mayoría de los países se están tomando acciones hacia la implementación de energías sustentables y ambientalmente amigables donde, se considera al hidrógeno como un transportador de energía (carrier) alternativa viable hacia una energía sustentable y ambientalmente limpia la cual obedece a las 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 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 bajas eficiencias, por esto actualmente 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.

La producción de hidrógeno bajo el concepto de oxidación parcial de metano (POX) se basa en la siguiente reacción:



Este proceso es una tecnología 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 puede ser modificando el concepto de oxidación parcial de metano (POX) el cual consiste en 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 bajo una 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 del 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 hidrogeno a partir de ciclos redox con CH₄/H₂O. La etapa de reducción del hierro únicamente produjo CO₂ y H₂O. Mientras que el paso siguiente de oxidación del hierro con vapor de agua produjo hidrogeno 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 H₂/H₂O. Sin embargo, después de tres ciclos redox se observaron evidentes signos de sinterización con la consecuente perdida 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 H₂/H₂O, 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 perdida 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 el 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 del 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.

Por otra parte la reacción sólido gas entre el metano y el CeO_2 ($T > 600^{\circ}\text{C}$) produce directamente gas de síntesis en una relación molar $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, además de ser regenerado a su estado inicial mediante reoxidación con vapor de agua produciendo hidrógeno de alta pureza ($T < 700^{\circ}\text{C}$), completando 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 óxido de cerio a temperaturas mayores o iguales a 700°C . 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. 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 está 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 óxido de manganeso, a manera de composito, en la oxidación del fenol, amoníaco y piridina¹³. Además, Luo et al. han reportado recientemente, el uso de un óxido 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 óxido (Fe y CZ) se presume que la combinación de la alta capacidad de oxígeno del hierro y la habilidad del óxido 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 H₂. Por lo tanto en función a lo anteriormente descrito, el objetivo del presente trabajo es la disminución de la temperatura de reducción del material donador de O₂ base Fe mediante la adición de un agente que incremente la movilidad del oxígeno de red (Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂) y la incorporación de Ni como catalizador en el proceso.

2.- Experimental

Las muestras Fe (Fe₂O₃) y CeZr (Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂) fueron utilizadas en el presente trabajo para fines comparativos. La síntesis de las muestras Fe (Fe₂O₃), CeZr (Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂), FeCeZr (Fe₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂), Fe5CeZr (Fe₂O₃-5Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂), Fe5CeZr-Ni (Fe₂O₃-5Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-0.05Ni), FeCeZr-Ni (Fe₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-0.05Ni) se sintetizaron mediante la coprecipitación de las cantidades estequiométricamente necesarias de Fe(NO₃)₃·9H₂O (J.T. Baker), (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Merck), ZrOCl·8H₂O (Spectrum Chemical Mfg-Corp) y Ni(NO₃)₂·6H₂O (J.T. Baker). Cada uno de los reactivos fueron disueltos en 50 ml de agua desionizada y posteriormente fueron precipitados con una solución estequiométrica de hidróxido de amoníaco. 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. Las muestras fueron después calcinadas a 900°C por 4 horas. La muestra FeCeZr-Ni-i (Fe₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-Ni2%) en la adición del Ni al 2% al Fe₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ se llevo a cabo por impregnación incipiente empleando una solución de nitrato de níquel a una concentración de Ni al 2% en peso. Finalmente, la muestra se seco a 100°C y fue posteriormente 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 CuK α . 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 la producción de hidrógeno se realizó a través de cromatografía de gases de acuerdo a la técnica establecida para el muestreo de los gases a la salida del horno del TGA, la recolección de las muestras del gas de salida del horno del TGA se efectuó mediante bulbos de muestreo (pyrex) de 300 y 125 ml de volumen, con dos salidas marca Supelco, los cuales se prepararon previamente purgando con N₂ y

posteriormente evacuando su contenido al vacío. Estos gases se recolectaron a diferentes tiempos durante cada reacción, procurando tomar muestras al inicio, a la mitad y al final de cada corrida.

3.- Resultados y discusión

Rayos X

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción de cada uno de los materiales en la Figura 1a) que corresponde a la muestra Fe presenta la estructura de la hematina (Fe_2O_3) grado reactivo, la cual se presenta para fines comparativos. La Figura 1b) el patrón de difracción de la muestra CeZr corresponde a la estructura $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, en donde la señal propia del CeO_2 aparece con un ligero corrimiento hacia valores mayores de 2θ . Esto se sabe a que la ZrO_2 presente en esta muestra ha penetrado en la red cristalina del CeO_2 . El patrón de difracción 1c) correspondiente a la muestra FeCeZr la cual revela de forma evidente que esta compuesta por una combinación de las estructuras de hematita 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. El patrón de difracción 1d) de la muestra Fe5CeZr presenta de forma similar al patrón de difracción de CeZr el cual es asociada al hecho de que la muestra contiene 5 veces la cantidad molar de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ al igual que la muestra de FeCeZr no presenta ninguna fase mixta asociada entre el Fe con respecto al CeZr. En la misma figura el patrón de difracción de la muestras 1e), 1f) y 1g) correspondientes a Fe5CeZr-Ni, FeCeZr-Ni y FeCeZr-Ni-i presentan las fases que la muestran FeCeZr sin embargo, no se encuentra ninguna señal que pueda ser asociada a la presencia de algún compuesto de Ni y esto puede deberse a la pequeña cantidad de este compuesto agregada a cada muestra la cual no es suficiente para poder ser detectada por la técnica de rayos X.

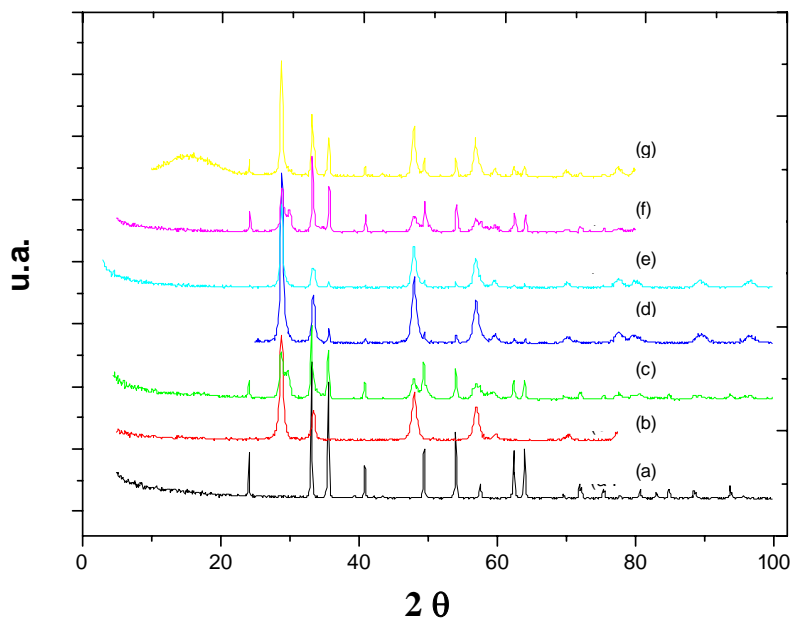


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) Fe b) CeZr, c) FeCeZr, d) Fe5CrZr, e) Fe5CeZr-Ni, f) FeCeZr-Ni y g) FeCeZr-Ni-i.

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. Como puede observarse en la Tabla I, las muestras que contienen Ni presentan tamaño de cristal relativamente mayor a las muestra sin níquel. Este resultado esta de acuerdo con lo reportado por Otsuka et al.,⁹ quienes observaron una mayor tendencia a la sinterización después de la adición de Ni a sus muestras de óxidos metálicos. Sin embargo, la muestra Fe₅CeZr, FeCeZr y CeZr presentan tamaños de cristal muy semejantes los cuales pueden asociarse al tamaño de cristal predominante de la estructura Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ en estas muestras. Los materiales sin níquel presentan menor área superficial que los que solo contienen Ce y Zr. Esto es debido a que presumiblemente el NiO se encuentra dentro de la red cristalina provocando un aumento en el área superficial la cual contribuye también en disminuir la capacidad del material a ser sinterizado al ser expuesto a la temperatura de 900 °C, caso contrario de la muestra FeCeZr-Ni-i donde la adición del níquel, realizada por impregnación incipiente, da como consecuencia que el níquel se encuentre de forma superficial sobre el material base FeCeZr. Los resultados de la muestra Fe que se reportan en la Tabla I no mantienen la tendencia tanto en el área BET como en el tamaño de cristal y esto es atribuible a la síntesis del óxido de hierro el cual sufre una mayor sinterización debido a la naturaleza del material al ser tratado térmicamente.

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

Muestra	BET (m ² /g)	dp (nm)
ZrO ₂	2.00	N/A
Fe	0.13	43.74
CeZr	3.19	14.43
FeCeZr	3.88	13.98
Fe ₅ CeZr	3.35	17.32
Fe ₅ CeZr-Ni	5.30	21.65
FeCeZr-Ni	8.17	21.88
FeCeZr-Ni-i	1.75	21.64

TGA

Para fines de evaluar los tiempos de muestreo a lo largo de la reacción tanto en reducción como en la oxidación en cada material previamente se le realizó su correspondiente análisis termogravimétrico (TGA) evaluando un solo ciclo redox.

En la Tabla 2 se presentan las conversiones de los materiales en el ciclo redox obtenido a partir de los datos de los materiales empleados en este trabajo. En cada uno de los TGA se indica el porcentaje de pérdida de peso alcanzado debido a la reducción con CH₄. Los materiales fueron sometidos al mismo tratamiento de un ciclo reducción y oxidación con metano y vapor de agua, respectivamente.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 2 la muestra Fe presenta la mas baja conversión lo cual se atribuye presumiblemente a la baja concentración de metano en el gas reactivo de alimentación (5% mol), dando como consecuencia una limitada reducción del oxido metálico y por consiguiente un marginal disminución en la perdida de peso (8.87%). En contraste, la muestra CeZr presenta una importante conversión durante el ciclo redox (45.63%) asumiendo la disponibilidad del oxígeno para oxidar al metano. Sin embargo, como se menciono anteriormente, la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno teórica (2.48%) que posee este material es significativamente limitada comparada con la capacidad del Fe (30.06%).

Tabla 2. Conversiones de los materiales en el ciclo redox obtenidas a partir de las pruebas de TGA.

Muestra	CR* (%)	% Conversión (Reducción)
ZrO ₂	0.0	0.0
Fe	30.1	8.87
CeZr	2.48	45.63
FeCeZr	16.25	16.00
Fe5CeZr	18.72	34.22
Fe5CeZr-Ni	7.13	52.73
FeCeZr-Ni	16.32	31.50
FeCeZr-Ni-i	16.38	33.39

*Capacidad de Reducción Máxima

La muestra FeCeZr exhibe una conversión cercana al doble a la que presenta el Fe. Este considerable aumento en la conversión se atribuye al incremento de la reducibilidad del Fe generado por la presencia del CeZr.

La muestra Fe5CeZr presentan un aumento aun mayor en la conversión, la cual es de 3.85 veces mayor comparada a la exhibida por el Fe y de 2.14 veces que la muestra FeCeZr. Este aumento se explica por el aumento de la relación CeZr con respecto a Fe de 5:1, lo cual explica que la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno no se vea limitada. Por lo tanto, la combinación del CeZr con el Fe es capaz de aumentar la conversión del material mas del doble que con el Fe a lo que se confirma el efecto que ejerce el CeZr con respecto al Fe con respecto a la disponibilidad del oxígeno para oxidar al metano.

Por otra parte los materiales Fe5CeZr-Ni, FeCeZr-Ni y FeCeZr-Ni-i, los cuales contienen Ni se aprecia de forma significativa el incremento en la conversión siendo estas de 1.5, 2.0 y 2.1 veces, respectivamente con respecto a las observadas con las muestras FeCeZr y Fe5CeZr. Este aumento se explica a la presencia del Ni en el material base (FeCeZr) y el cual tiene presumiblemente un efecto catalítico hacia la reacción de oxidación del metano causando una disminución en la temperatura de reducción. Considerando que las muestras de Fe5CeZr-Ni, FeCeZr-Ni se realizaron por coprecipitación y que la muestra FeCeZr-Ni-i fue sintetizada por impregnación incipiente se espera que el efecto del Ni en las muestra sea magnificado debido al método de síntesis.

El ciclo redox realizado en cada muestra se tomo de base para poder establecer los tiempos de reacción en cada uno de los materiales, de los cuales se establecieron 3 tiempos de tomas de muestras para la reducción y la oxidación de acuerdo a sus tiempos de reacción. Los muestreos fueron establecidos para todas las muestras en el primer minuto de reacción a la mitad y 3 minutos antes de finalizar la reacción.

Evaluación de la reacción de Oxidación Parcial del Metano

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos a partir de la oxidación de los materiales reducidos con vapor de agua. Los gases de salida del reactor de TGA fueron principalmente H₂, CO y CH₄, y en donde los resultados son representados como: relación de H₂/CO, selectividad a oxidación parcial y selectividad a reacción de pirólisis.

La reacción de la oxidación parcial de metano (POX) produce una relación teórica de H₂/CO igual a 2. Sin embargo, los resultados que aquí se presentan tienen una relación de hidrogeno con respecto a monóxido de carbono mayor a 2 en los materiales Fe₂O₃, CeZr, FeCeZr, Fe₅CeZr, Fe₅CeZr-Ni la cual se atribuye a la presencia de la reacción de la pirólisis del metano provocando una mayor cantidad de hidrogeno producido en los gases de salida.

Tabla 3. Resultados del balance de materia en base carbono de las muestras ZrO₂, Fe₂O₃, CeZr, FeCeZr, Fe₅CeZr, Fe₅CeZr-Ni, FeCeZr-Ni y FeCeZr-Ni-i

Muestra	H ₂ (mol)	CO (mol)	H ₂ /CO	% Selectividad a H ₂ POX	% Selectividad a H ₂ Pirólítico
ZrO ₂	1.5E-04	N/A	0	0	100
Fe ₂ O ₃	2.67E-04	3.13E-05	8.52	23.47	76.53
CeZr	1.64E-04	2.09E-05	7.84	25.52	74.48
FeCeZr	2.18E-04	1.78E-05	12.29	16.28	83.72
Fe ₅ CeZr	1.40E-04	2.24E-05	6.27	31.92	68.08
Fe ₅ CeZr-Ni	1.40E-04	6.91E-05	2.02	99.14	0.86
FeCeZr-Ni	7.70E-05	3.82E-05	2.02	99.19	0.81
FeCeZr-Ni-i	9.32E05	4.63E-05	2.01	99.41	0.59

Por otra parte los valores experimentales muestran una tendencia a incrementar la selectividad hacia H₂ POX cuando estos contienen Ni la cual puede ser asociada al efecto catalítico al llevarse acabo la reacción en la superficie anclando el carbono al níquel a fin de oxidar al metano a través de una mayor disponibilidad de oxígeno provocando la formación del gas de síntesis. Este resultado concuerda con los resultados de rayos X previamente obtenidos ya que el níquel no es detectado en las muestras en donde presumiblemente este se encuentra con una alta dispersión sobre el material base. Como consecuencia se tiene una baja selectividad al H₂ proveniente de la reacción de pirólisis promoviendo a su vez una disminución considerable en la depositación del carbono en la superficie.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la gasificación del carbón en el ciclo de oxidación con vapor de agua por arrastre con N₂ el cual se presenta en la tabla 4, nos indica que los materiales Fe₅CeZr, Fe₅CeZr-Ni, FeCeZr-Ni y FeCeZr-Ni-i son capaces de gasificar al carbón al 100% mediante vapor de agua. Mientras que los materiales ZrO₂, Fe₂O₃, CeZr y FeCeZr presentan una menor capacidad de oxidación para el carbón depositado con un 30.41, 16.77, 49.85 y 48% respectivamente.

Tabla 4. Valores de gasificación del Carbón en el ciclo de Oxidación para los materiales ZrO₂, Fe₂O₃, CZ, FCZ, F5CZ, F5CZ0.05Ni, FCZ0.05Ni y FCZNi2%

Muestra	H ₂ (mol)	CO (mol)	% Carbón Gasificado	% Carbón Remanente
ZrO ₂	2.29E-05	2.29E-05	30.41	69.59
Fe ₂ O ₃	9.36E-05	1.71E-05	16.77	83.23
CeZr	6.55E-05	3.05E-05	49.85	50.15
FeCeZr	1.06E-04	3.94E-05	43.10	56.90
Fe ₅ CeZr	1.10E-04	4.80E-05	100.00	0.00
Fe ₅ CeZr-Ni	1.01E-04	6.02E-07	100.00	0.00
FeCeZr-Ni	1.50E-04	3.12E-07	99.34	0.66
FeCeZr-Ni-i	1.40E-04	2.75E-07	100.00	0.00

En la literatura concerniente con la oxidación parcial del metano, hasta el momento no ha reportado la importante generación de carbón proveniente de la reacción de pirolisis bajo el esquema de oxidación del metano por óxidos metálicos, la cual esta presente en todo sistema con ausencia de oxígeno gas en la alimentación. En los estudios realizados por V. Galvita e.t.¹⁷, K. Otsuka e.t.⁹ y DeSime et.⁷ no se considera la formación de carbón como una reacción alterna a este sistema.

Por otra parte, se ha encontrado en otros procesos que utilizan como transportador de oxígeno (carrier) a óxidos metálicos como: P. Cho¹¹, A. Goguet¹⁸ e Ishida M.¹⁹, que han reportado la formación de carbón en la superficie del material, la cual puede ser generada principalmente por las reacciones la de pirolisis de metano y de Boudouard.

Como se puede observar de acuerdo a los resultados de la tabla 4, durante la etapa de oxidación con vapor de agua la generación de hidrógeno a partir de los materiales de ZrO₂, Fe₂O₃, CeZr y FeCeZr suponemos que la generación de bajas concentraciones de H₂ se debe a que el carbón, el cual se encuentra en la superficie del óxido metálico obstruye la difusión del vapor de agua al interior de la partícula del óxido metálico para lograr la producción de hidrógeno por oxidación del metal reducido.

4.- Conclusiones

Se sintetizó un material base Fe₂O₃.Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 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 Fe_2O_3 y $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ son capaces de producir gas de síntesis. Los valores experimentales muestran una tendencia hacia la reacción de oxidación parcial (POX) cuando estos contienen Ni la cual esta asociada al efecto catalítico que se lleva a cabo sobre la superficie del óxido metálico. Sin embargo, la relación H_2/CO de que estos materiales producen es superior a 2, hecho que se explica a partir de la producción adicional de hidrógeno mediante la reacción de pirolisis del metano.

Durante el paso de oxidación con vapor de agua, estos materiales son capaces de promover la gasificación del carbón depositado, siendo Fe_5CeZr , $\text{Fe}_5\text{CeZr-Ni}$, FeCeZr-Ni y FeCeZr-Ni-i los cuales presentan un 100% de oxidación del material para ser incorporado al siguiente ciclo, teniendo la habilidad de evitar la coqueificación del material en la superficie.

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. David 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