



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Doctor
en Ciencias en Materiales presenta:

**OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO GAS DE
SÍNTESIS A PARTIR DEL PROCESO DE
OXIDACIÓN PARCIAL CON OXIDOS
BIMETÁLICOS**

Ma. Isela Sosa Vázquez

Director de Tesis:

Dr. Alejandro López Ortiz

Chihuahua, Chih., Diciembre 2008.

Indice

I.- Resumen

II.- Introducción

- 2.1.- Calentamiento Global**
- 2.2.- Transición de procesos convencionales a nuevas tecnologías para la obtención de Hidrogeno**
- 2.3.- La Economía del Hidrogeno**
- 2.4.- Procesos para la Producción de Hidrogeno**
- 2.5.- Aplicaciones del Gas de Síntesis**
- 2.6.- Oxidación Parcial del Metano**
- 2.7.- Proceso POX-MeO**
- 2.8.- Concepto de Donación de Oxigeno**
- 2.9.- Fenómeno de Oxigeno de Red**
- 2.10.- Problemática y Materiales Propuestos**

III.- Hipótesis y Objetivo

IV .- Experimental

- 4.1.- Síntesis**
- 4.2.- Caracterización**

V.- Análisis Termodinámico

VI.- Resultados y Discusión

VII.- Conclusiones

VIII.- Bibliografía

IX.- Anexos

I.- Resumen

II.- Introducción

2.1.- Calentamiento Global

El Calentamiento Global trae consigo serios y numerosos problemas al Planeta, los datos científicos mas recientes han confirmado que el calentamiento de la tierra va en aumento rápidamente, en la última década el promedio de la temperatura en la tierra es de $0.74 \pm 0.18^{\circ}\text{C}$ [IPPC, 2007] y se espera que en los siguientes años sea aceleradamente este aumento [Natural Resources].

La causa principal del Calentamiento Global es debida a la acumulación en la capa de la atmósfera del bióxido de carbono la cual se torna cada vez más gruesa, atrapando el calor del sol y causando el calentamiento de la tierra [Figura 1], tal efecto es debido al efecto retro-aislante también conocido como gases de invernadero que es generado por la capa de CO_2 [Ferreiro et al.].

Entre los principales generadores del CO_2 se tiene en primera estancia a las plantas generadoras de energía a base de carbón y en segundo lugar a los automóviles. Aunque toda actividad humana que involucre la quema de combustibles fósiles es esencialmente una fuente generadora de CO_2 .

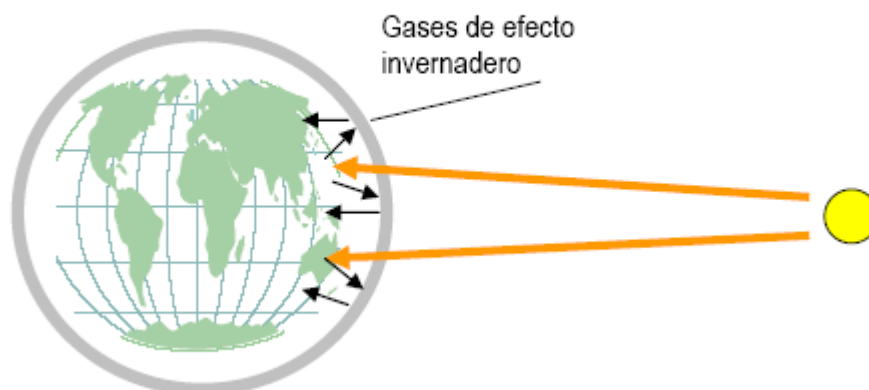


Figura 1.- Efecto Invernadero debido a la capa del CO_2 que se encuentra en la atmósfera reteniendo el calor emitido.

Sin embargo aun cuando el bióxido de carbono constituye el 60% del total de los gases invernadero y el otro 40% lo componen CH_4 , N_2O , Hidrofluorocarbonos (HFC), Perfluorocarbonos (PFC) y Hexafluoruro de Azufre (SF_6) que también son responsables de los cambios

climatológicos de la tierra. El incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera a pasado de 280 ppm en 1850 a 370 ppm en el 2000, tal concentración aumenta a 1 ppm por año con tendencia ah ir aumentando si dichas emisiones no son controladas y/o eliminadas [Ferreiro et al.].

Los efectos del calentamiento global como consecuencia de los gases invernadero han traído una serie de trastornos climatológicos los cuales podemos mencionar como: aumento de ciclones, periodos de sequía mas largos y fuegos arrasadores, climas mas calidos, lluvias intensas, olas de calor mortales que traen consigo enfermedades, derretimiento de glaciares a lo cual genera aumento en el nivel del mar, cambios en el ecosistema y desaparición de especies.

La conciencia mundial sobre los estragos del calentamiento del planeta causado por los gases invernadero ah generado una serie de estrategias internacionales para aminorar tal efecto, entre los que se encuentra el Tratado de Kyoto el cual reúne en su documento promover el desarrollo de energía sostenible y el combate contra los cambios climatológicos teniendo como principal objetivo disminuir las emisiones a la atmósfera de los 6 principales gases causantes del efecto invernadero, tomando como base los datos de las emisiones generadas en 1990 en un 5.2 % entre los años 2008 a 2012, a lo que se han sumado 163 países, asumiendo el compromiso de bajar sus concentraciones de emisiones de acuerdo a las emitidas en 1990 [Naciones Unidas, 1998].

2.2.- Transición de procesos convencionales a nuevas tecnologías para la obtención de Hidrogeno

El hidrogeno se encuentra abundantemente en la tierra, sin embargo como tal no lo encontramos si no hay que extraerlo por medio de métodos físico-químicos de otros compuestos.

Actualmente, el 96% de la producción de Hidrogeno a nivel mundial es obtenido a partir de materias primas fósiles que en un futuro se pretenden sustituir. El Hidrogeno como tal no es obtenido, debido a que en los procesos convencionales generan subproductos tales como el CO y CO₂, lo cual es derivado a la composición intrínseca de la materia prima (derivados del petróleo principalmente) resultando una desventaja y dejando a los procesos actuales como no limpios y no renovables además de no obtenerlo en forma pura.

Estos procesos (reformado, gasificación, etc.) requieren de altas temperaturas de operación y generan emisiones de CO₂, estas

emisiones se convierten en una ventaja al tenerlas localizadas y poder ser secuestradas y almacenadas.

Sin embargo, se convierte en una gama de oportunidades para mejorar los procesos convencionales y desarrollar nuevas tecnologías para la obtención de Hidrogeno logrando así alcanzar el primer paso hacia la meta de una transición segura a la economía del hidrogeno basada en este combustible llevándolo a una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio y seguro (DOE, 2004, Comisión Europea, 2003) [Botas et al.].

2.3.- La Economía del Hidrogeno

“Mientras que la era de los combustibles fósiles esta entrando en sus últimos años, esta naciendo un nuevo sistema energético que tiene el potencial de remodelar radicalmente la civilización. El hidrogeno es el elemento mas básico y ubicuo del universo. Es el material de las estrellas y de nuestro Sol y, cuando se aproveche adecuadamente, será el “combustible eterno”. Nunca se acaba y no produce emisiones nocivas de CO₂ al quemarse; sus únicos subproductos son el calor y el agua pura. Estamos en los albores de una nueva economía, movida mediante hidrogeno, que cambiará básicamente la naturaleza de nuestros mercados e instituciones sociales y políticas, de la misma forma que lo hicieron el carbón y la energía de vapor al comienzo de la era Industrial [Deutschmann et al., MN 55455].

En este contexto Rifkin describe sustancialmente la nueva era hacia el 2020 en el cual el mundo esta preparándose para emerger en una nueva energía sustentable y una economía que abre nuevos caminos de independencia económica y energética entre los países. Esta nueva era llamada “Economía del Hidrogeno” vendrá a beneficiar sustancialmente, debido a que sus principales desechos son agua y calor, ya que el principal motivo que lo ah originado es eliminar cualquier emisión de CO₂ el cual permitirá un sinfín de beneficios al medio ambiente evitando continuar con el calentamiento global de la tierra el cual esta sufriendo las consecuencias de la contaminación a la cual la hemos hecho participe del descontrol ambiental que actualmente vivimos.

Mas sin embargo es importante recordar que la era del Hidrogeno aun le falta definir muchas preguntas que aun no han sido resueltas en su totalidad, las cuales podemos mencionar como evitar el alto costo de la producción del Hidrogeno, el almacenamiento, su distribución, la forma de ir sustituyendo las fuentes de energía fósiles por las fuentes de energía en base a hidrogeno principalmente aquellos sectores mas

castigados por la pobreza, son un sin fin de preguntas que quedan en el aire y que apenas en muchos países se encuentran sin resolver sus reformas energéticas como es el caso de México.

Pero a pesar de estas incógnitas cabe destacar que los beneficios serán grandes para la humanidad y el ecosistema, con el paso del tiempo este tendrá un desenlace como en los principios de la revolución industrial con la diferencia de que obtendremos energía limpia y libre de emisiones contaminantes.

El Hidrogeno aun a pesar de encontrarse en la naturaleza en diferentes formas como es en el agua, hidrocarburos, gas natural, minerales y en materia animal así como vegetal deben de ser extraídas para la obtención del mismo en forma limpia e inagotable, en la actualidad el 99% del Hidrogeno que se produce en el mundo es obtenido a través de procesos que utilizan como materia prima los combustibles fósiles los cuales generan en su mayoría la emisión del gas CO₂ principal causante del cambio climático.

Por ello, a lo largo y ancho del planeta las nuevas generaciones de investigadores se están dedicando a dirigir sus trabajos a la obtención de Hidrógeno con procesos más limpios y materiales que aseguren altas producciones de H₂ y de alta pureza.

Partiendo de esta premisa es por lo cual se le da sustentabilidad a la aplicación de este trabajo de investigación doctoral para contribuir al reto que en México se enfrenta en generar fuentes de energía en base al hidrogeno y de procesos libres de emisiones contaminantes.

2.4.- Procesos para la Producción de Hidrogeno

Los principales procesos convencionales para obtener hidrogeno son:

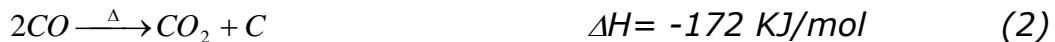
a) Reformación de vapor de Metano

El reformado de vapor de metano es un proceso de 3 pasos para producir Hidrogeno. Primero el metano se eleva su temperatura y presión para ser reformado catalíticamente para producir gas de síntesis, mezcla de H₂ y CO. Un cambio en la reacción catalítica es cuando se lleva a cabo una combinación de CO y H₂O para producir H₂. El hidrogeno es entonces purificado por absorción.

El paso de la reformación es descrita en la reacción 1:



El metano es tratado con vapor a alta temperatura para producir gas de síntesis, una mezcla de H₂, CO, CO₂ y otras impurezas. La reacción de reformado es llevada a cabo en un reformador el cual contiene tubos llenos del catalizador con Níquel a temperaturas entre 500°C y 950°C y una presión de 30 atmósferas. Para prevenir la desactivación del catalizador con níquel, la alimentación del metano pasa a través de las camas las cuales se llenan con oxido de zinc o carbón activado para remover al sulfuro. Un exceso de vapor se usa para elevar la conversión y prevenir el craking térmico y la coquificación vía níquel-catalizador por la reacción de Boudouard (2) [MPR Asóciate, 2005].



Este exceso de vapor promueve el segundo paso en el proceso: La conversión del gas de síntesis al deseado producto de H₂, siguiendo la reacción 3:



El "water gás shift" es convencionalmente corrido a bajas temperaturas que la de reformación en varios pasos a más bajas temperaturas, por ejemplo: un catalizador en base Fierro puede usarse a altas temperaturas (350°C).

El tercer paso, el de la purificación es convencionalmente acompañado por la adsorción para remover el agua, metano, CO₂, N₂ y CO, produciendo Hidrogeno de alta pureza (99.99%). La adsorción química del H₂ puede ser activada usando una amina, seguido por la metanación para eliminar las impurezas de CO y CO₂.

Después de remover el gas producto de Hidrogeno, el proceso puede ser tratado para remover, la secuestración si así se desea [MPR Asóciate, 2005].

b) Oxidación Parcial del Metano (OPM).

La Oxidación Parcial del Metano produce la mezcla de gas de síntesis, la cual es la combinación de H₂ y CO en una relación estequiométrica de 1 a 2 respectivamente.

A continuación se presenta la formación del gas de síntesis de acuerdo a la reacción siguiente:



Esta reacción también esta en competencia con la reacción de oxidación total:



Las altas temperaturas de reacción, tiempos de residencia cortos y el control de la alimentación del oxígeno requerido estequiométrico evitan la reacción de oxidación total como se muestra en la reacción de arriba y la formación de carbón durante la reacción. La presencia de un catalizador no es necesario, pero ayuda a mejorar el rendimiento de Hidrogeno así como disminuir la temperatura de reacción requerida. Una variedad de catalizadores se encuentran bajo investigación, incluyendo al Rodio, Platino y Níquel, aun cuando las investigaciones han indicado que el catalizador en base Rodio tiene la ventaja de promover la energía de activación, sea mayor sobre la oxidación del hidrogeno [MPR Asóciate, 2005].

El proceso de la oxidación parcial requiere de un control cuidadoso y un diseño de reactor especial para facilitar el intercambio de calor o la dilución de los reactivos para prevenir una fuga térmica o una posible explosión de estos procesos exotérmicos. Una planta de oxígeno usualmente es instalada en sitio para alimentar el oxígeno puro. Los óxidos de nitrógeno también se producen durante el proceso requiriendo, lo cual genera más limpieza después de la reacción.

c) Gasificación del Carbón

Como en el reformado de vapor de metano la gasificación del carbón requiere de 3 pasos: Un tratamiento en la materia prima del carbón con vapor de agua a altas temperaturas (1330°C) produce gas de síntesis, un cambio en la conversión del catalizador y purificación del hidrogeno producto.

En el primer paso, el carbón es químicamente desglosado por altas temperaturas (1330°C), altas presiones de vapor producen el gas de síntesis, como se describe en la siguiente reacción:



El calor requerido para este paso de gasificación inicia de controlar la adición del oxígeno, el cual permite oxidar parcialmente de una pequeña cantidad de carbón alimentado. Porque la reacción se lleva a cabo en tanto que un gasificador de oxígeno es burbujeado. El oxígeno debe ser suministrado de un sistema purificador de aire independiente. El oxígeno burbujeado es generalmente utilizado para la aplicación de la producción de hidrógeno minimizando la producción de NO_x y haciendo el proceso más compatible para la secuestación del dióxido de carbono. Al introducir nitrógeno dentro del reactor incrementa el tamaño y costo del equipo y hace que la separación del CO₂ sea más difícil y costosa.

En el segundo paso, el gas de síntesis pasa a través de un cambio de reactor convirtiendo una porción del monóxido de carbono a dióxido de carbono, como se muestra en la reacción 3.

El gas de síntesis entra al reactor el cual es pretratado pasando a través de un enfriador donde este está saturado con agua. El reactor es adiabático, operado a alta temperatura (aprox. 450°C) y contiene tolerancia al azufre cobalto de molibdeno. El catalizador de óxido de Fe/Cr puede ser también usado a presiones por debajo de 50 bar si el H₂S es removido antes del cambio de reacción el desplazamiento del gas de síntesis que contiene 60% en volumen del hidrógeno mezclado con CO₂ y algunos residuales de CO. El CH₄, O₂, N₂ y H₂S pueden existir como impurezas dependiendo de la composición de la alimentación del carbón. La mezcla es enfriada y entra a temperaturas más bajas que la del reactor, después las cuales son enfriadas nuevamente.

En el tercer paso, el hidrógeno producto es purificado. Por absorción física se remueve el 99% de las impurezas de H₂S. La mayoría del H₂ desplazado del gas de síntesis (85%) es entonces removido como hidrógeno puro al 99.99% sobre una presión en unidades de (PSA). En el caso de la secuestación del CO₂, en una torre de absorción secundaria remueve el dióxido de carbono del gas de síntesis remanente. Este desperdicio de gas es quemado para producir electricidad [Kreutz].

d) Biomasa Pirolisis/Gasificación

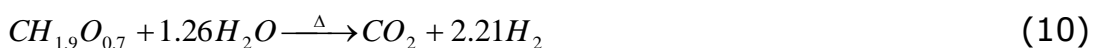
La Biomasa puede ser usada para producir hidrogeno por dos caminos: Por un proceso de gasificación directa o por pirolisis para producir líquido bio-aceite por reformación. Biomasa se refiere a los cultivos u otros productos agrícolas, incluyendo la madera dura, blanda y otras especies de plantas. Esto también incluye el desperdicio municipal o alcantarillado, una fracción la cual es quemada para producir vapor para el proceso.

El proceso directo de la gasificación de la biomasa es similar al proceso de gasificación del carbón. El proceso es llevado a cabo en tres pasos. Primero, la biomasa es tratada con vapor a altas temperaturas en un gasificador de burbujeo de oxígeno para producir una mezcla de gas de síntesis impura compuesta por gases de hidrocarburos, hidrogeno, CO, CO₂, alquitrán y vapor de agua. El carbón residual y las cenizas salen por un lado del gasificador. Entonces, una porción del carbón residual es gasificado por la reacción con oxígeno, vapor e hidrogeno, mientras otra parte se quema para dar calor. Como en el proceso de gasificación del carbón, el paso de la gasificación es seguido por el cambio de reacción y purificación [Kreutz].

Alternativamente, la biomasa puede primero ser reformada a un bio-aceite en un proceso llamado pirolisis. La pirolisis es un proceso endotérmico por la descomposición térmica de la biomasa llevado a cabo a 450 – 550°C. Los bio-aceites son producidos en forma de compuestos líquidos orgánicos oxigenados y agua [8]. El bio-aceite es reformado usando un catalizador en base Ni a 750 – 850 °C. Seguido por un cambio de reacción a convertir CO a CO₂. La reacción 7 describe el proceso de la biomasa [Milne et al., NREL IEA/H2/TR-02/001].



El proceso puede ser representado por la reacción general 10:



2.5.- Aplicaciones del Gas de Síntesis.

El gas de síntesis o mezcla de hidrogeno mas monóxido de carbón ($H_2 + CO$) se ah convertido en un producto de gran trascendencia a nivel mundial debido a la etapa de transición que actualmente se esta generando al dar el paso de dejar atrás los procesos convencionales a partir de derivados del petróleo a procesos renovables y ambientalmente limpios, a lo cual se buscan alternativas con mayores eficiencias y rendimientos que las tradicionales y de bajo costo.

El gas de síntesis es empleado en la industria química y petroquímica como materia prima en los proceso de Fisher Tropsch, metanol y etanol además de producir energía calorífica y como un potencial generador de Hidrogeno para las celdas de combustible principalmente.

En la figura 2 se presenta un esquema de la utilización de esta mezcla y la gama de productos que de ella se derivan.

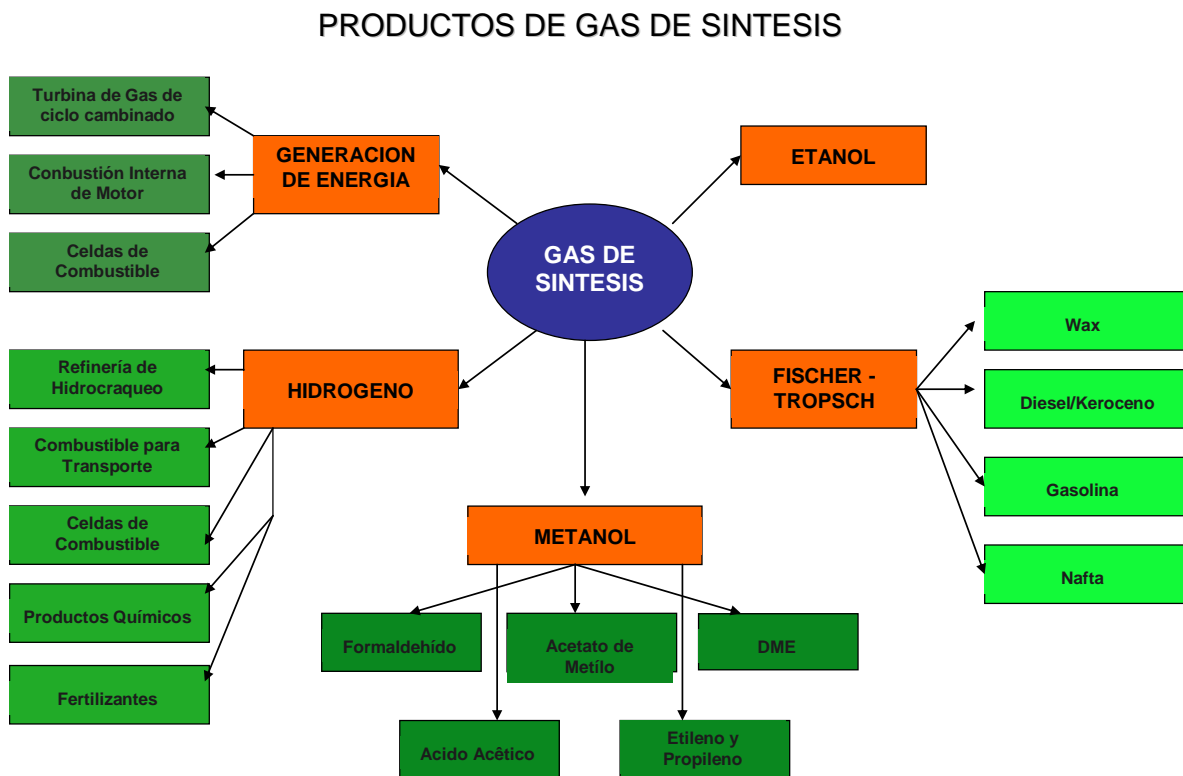


Figura 2.- Productos a partir del Gas de Síntesis

2.6.- Oxidación Parcial del Metano

La Oxidación Parcial catalítica (POX siglas en ingles) para hidrocarburos de bajo número de carbono, tales como el metano, para producir productos útiles, son mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono conocidas como gas de síntesis o singas. El gas de síntesis es útil para la preparación de una gran variedad de compuestos químicos, como por ejemplo en el proceso de Fisher-Tropsch.

En este proceso, la oxidación total del metano es a temperaturas elevadas, por ejemplo a 1000 °F (538°C) es altamente exotérmica y produce CO₂ y H₂O como se muestra en la ecuación 5.

La formación de gases en la reacción no son directamente útiles para la producción de los compuestos químicos, y las altas temperaturas generadas presentan problemas en el reactor [Survey 7, 1999].

De manera inversa, se encontró que para producir una mezcla química de gases de CO e H₂, también conocida como gas de síntesis o singas, el metano y otros hidrocarburos ligeros son obtenidos en otras reacciones, donde también está incluida la oxidación parcial, la reformación de vapor y/o la combinación de ambas reacciones. En años recientes también se han desarrollado procesos para la obtención de gas de síntesis entre los cuales se encuentran la energía solar y oxidación parcial catalítica y no catalítica.

La oxidación parcial de la reacción del metano es una reacción que en menor cantidad llega a ser una reacción altamente exotérmica lo cual dependerá de las proporciones relativas del metano y oxígeno de acuerdo a la reacción 11:



Esta reacción tiene ciertas ventajas:

- Producen la muy valiosa mezcla "singas o gas de síntesis"
- Minimiza la cantidad de calor producido
- No produce de vapor de agua (así incrementando la selectividad hacia el hidrógeno y monóxido de carbono).

c) Proceso de Oxidación Parcial (POX)

Una de las características que distinguen al POX es que la energía que consume es despreciable, la velocidad de reacción es rápida y no produce coque u otros subproductos.

Las ventajas del método POX se enlistan a continuación:

- La reacción es exotérmica (ahorro de energía)
- Bajo consumo de energía
- El reactor es pequeño
- No genera coque u otros subproductos indeseados
- Es regenerable con vapor de agua en varios multiciclos
- El costo del equipo se reduce en un 30% que con los métodos convencionales (entre los que podemos mencionar como: Reformado de vapor, Reformado compacto, Oxidación parcial catalítica y Reformado autotérmico).

2.7.- Proceso de POX – MeO

El concepto del proceso de oxidación parcial de hidrocarburos (POX) para la producción de hidrógeno es una tecnología ya establecida a escala industrial por muchos años, pero entre las desventajas de este proceso es de requerir de altas temperaturas de reacción y de una fuente de oxígeno de alta pureza para la alimentación del reactor de oxidación parcial, en la reacción 11 nos detalla la producción de hidrógeno para este proceso.

A menudo se requiere de una planta de oxígeno “en sitio” ya que el aire no puede ser usado debido a que se necesitaría una planta de purificación de O₂ el cual hace de este proceso extremadamente caro. La operación y construcción de una planta de oxígeno junto a la de oxidación parcial hace que este último proceso requiera de una inversión inicial alta.

A continuación se presenta el diagrama conceptual POX y POX –MeO en la figura 4, donde en la parte izquierda se esquematiza el proceso convencional POX en el cual el gas natural es oxidado parcialmente

con oxígeno puro proveniente de una planta de separación de aire a una temperatura entre 1200 a 1450°C, utilizando un catalizador de aluminio para producir hidrógeno y monóxido de carbono [Pérez et al., 2005].

En la misma Figura 4 en la parte derecha se presenta el proceso propuesto (POX-MeO) el cual consiste en el uso de un oxido bimetálico (Me_1O*Me_2O) el cual oxida al gas natural reduciendo al oxido bimetálico a Metal (Me_1*Me_2) a una temperatura de operación entre los 500 a 800°C para producir hidrogeno y monóxido de carbón, en el segundo paso el bimetalo reducido es vuelto a ser regenerado con aire para volver a ser utilizado nuevamente en un nuevo ciclo de reducción y oxidación del oxido bimetalo con el gas natural.

DIAGRAMA CONCEPTUAL

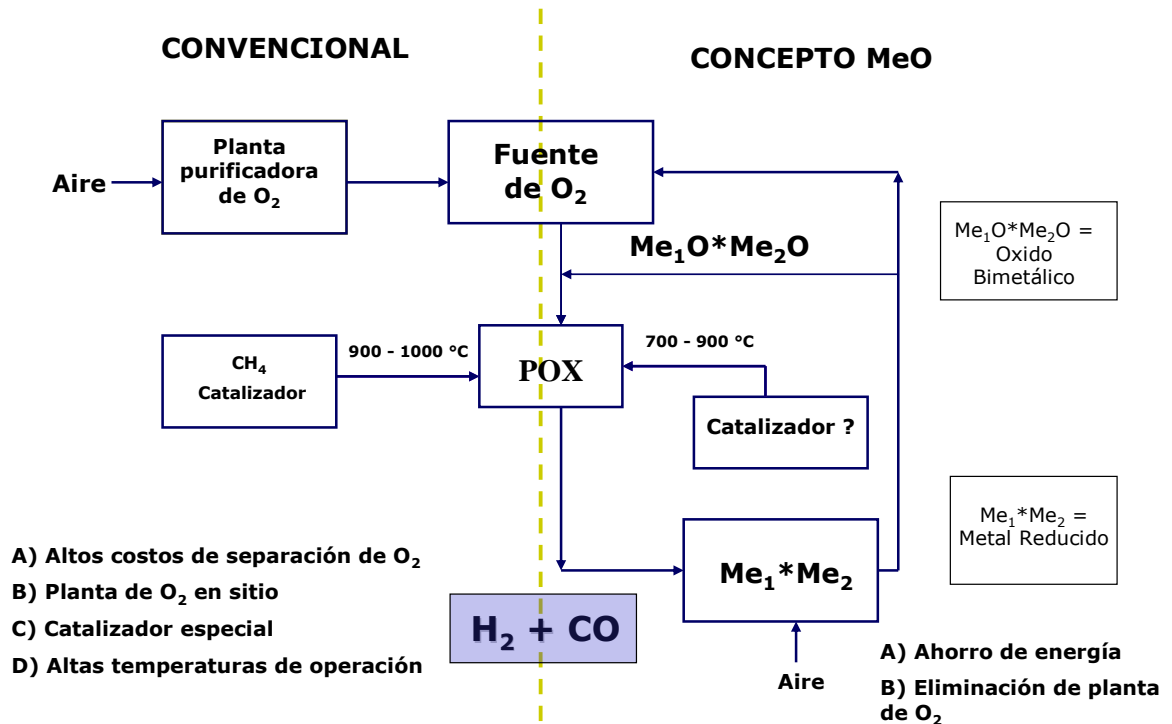


Figura 3.-Diagrama conceptual Oxidación Parcial del Metano Convencional

Sin embargo se ha encontrado una opción para llevar a cabo esta reacción la cual consiste en proveer de oxígeno necesario para llevar esta reacción mediante el uso de un oxido metálico (MeO). En este nuevo concepto el oxígeno es liberado del oxido metálico en una atmósfera reductora (en este caso de metano) y dentro del reactor de oxidación parcial el MeO proporciona el oxigeno necesario para la

producción del gas de síntesis. El metal reducido es oxidado con vapor de agua con arrastre de argón, el cual es utilizado nuevamente en el nuevo ciclo siguiente.

Una de las ventajas de este concepto es que el oxígeno de alimentación no tendría que ser purificado del aire (fuente de oxígeno), provocando que en este caso no fuera necesaria una planta de oxígeno para el proceso POX lo cual lo hace a este económicamente caro.

En Figura 4 se presenta con más detalle el diagrama del proceso de POX – MeO propuesto para este trabajo de investigación.

DIAGRAMA POX – MeO Propuesto

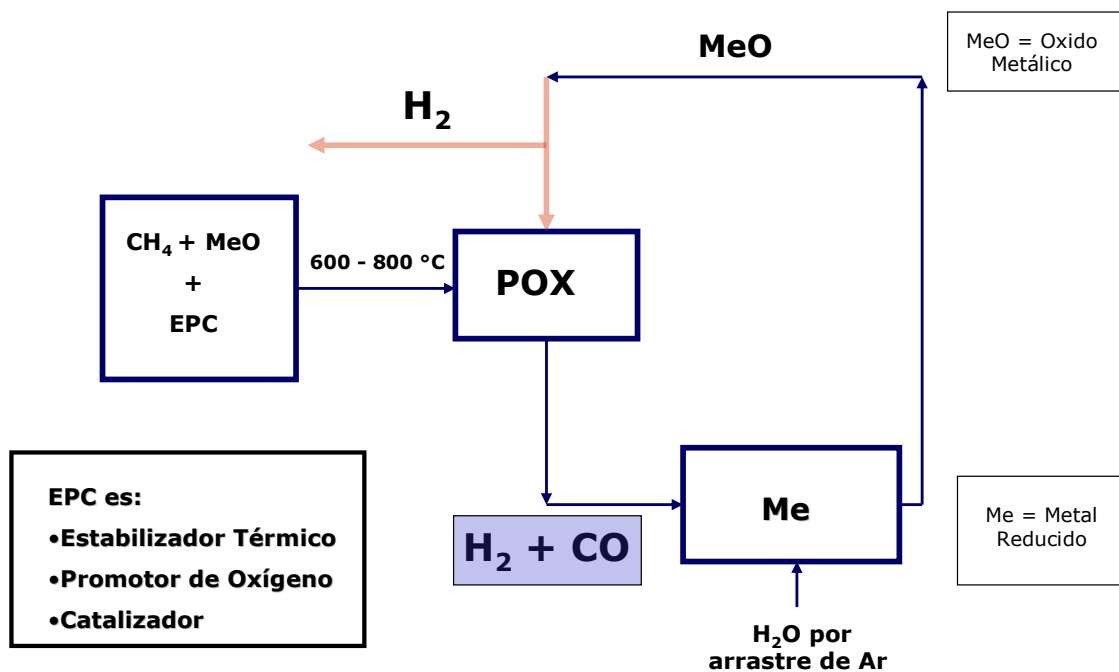


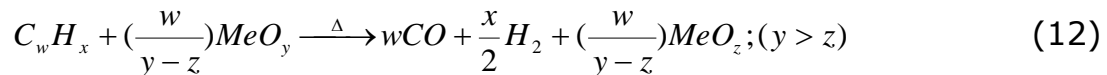
Figura 4.-Diagrama conceptual Oxidación Parcial del Metano - MeO propuesto.

2.8.- Concepto de Donación de Oxígeno

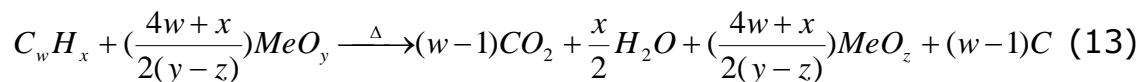
Durante la donación de oxígeno mediante el uso de un óxido metálico, el carbón y el hidrógeno presentes en el combustible son convertidos a monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y

vapor de agua. Esta conversión ocurre debido a que el oxígeno es liberado durante la reducción de un óxido metálico.

En la ecuación 12 tenemos la propuesta para la oxidación parcial en cualquier hidrocarburo la cual es:



Y la ecuación 13 tenemos para la oxidación completa la cual es:



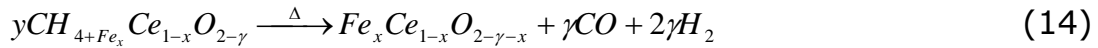
Donde, $C_w H_x$ representa un hidrocarburo arbitrario y MeO_y un óxido metálico el cual libera oxígeno en las dos reacciones. La oxidación parcial del hidrocarburo produce monóxido de carbono e hidrógeno, los componentes principales del gas de síntesis, mientras que la oxidación completa produce solo dióxido de carbono y vapor de agua.

La literatura revela que el POX - MeO fue primeramente propuesto en la generación de gas de síntesis con el fin de eliminar los gasificadores de carbón basados en aire. El proceso de gasificación basado en dos reactores uno para donación de oxígeno y otro para la regeneración del óxido metálico ha sido propuesto por un sin número de autores entre los que se incluyen: DeSimo [1933], Lewis [1952], Mayland y Clark [1951], Watkins [1962].

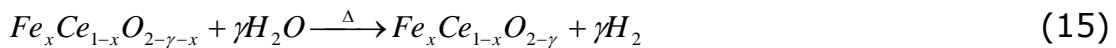
Sin embargo, Kang y Wang [2003] proponen un grupo de materiales de tierras raras (Ce, Tb y Pr) dopados con hierro los cuales están diseñados para abastecer y almacenar el oxígeno durante un proceso de reacción de 2 pasos que se corre por separado durante la oxidación - reducción del metano a una determinada temperatura de reacción. Otsuka et al., [1998] propone un concepto de oxidación del metal con vapor de agua durante la regeneración del metal. La reacción es un proceso cíclico y la temperatura de trabajo es significativamente baja, comparada con el proceso de oxidación parcial convencional que es efectuada a altas temperaturas (1200 -

1450 °C) utilizando como ejemplo el material de $Fe_xCe_{1-x}O_{2-\gamma}$, donde X es la cantidad de Fe dopado y la γ representa la diferencia de oxígeno.

Donde el primer paso es la oxidación del metano usando el oxígeno de red cedido por el oxido:



En el segundo paso del ciclo de reacción el oxígeno perdido por el oxido tendrá que ser recuperado para el siguiente ciclo de reacción, este segundo paso esta diseñado para absorber el oxígeno del vapor de agua y recuperar nuevamente al oxido a $Fe_xCe_{1-x}O_{2-\gamma}$ con la generación de mas hidrógeno durante el paso de regeneración el cual esta dado por la siguiente reacción.

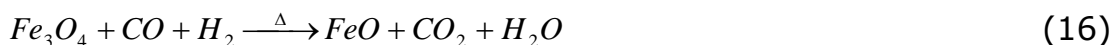


Estas reacciones son llevadas acabo a 700°C en la reducción y en la oxidación a 375°C.

Por otra parte Sime et al., [2003] propone un proceso para la producción de hidrógeno el cual lo nombra "**Proceso Redox**".

La tecnología Redox fue inicialmente desarrollada a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, para la producción del hidrogeno y nitrógeno a partir de carbón. La Tecnología fue basada en un ciclo de reducción y oxidación del oxido de hierro. En la primera etapa el oxido metálico se reduce usando gas combustible, el material fue oxidado nuevamente en la segunda etapa por vapor de agua (para la producción de hidrogeno) o aire.

Las reacciones propuestas por Sime para el proceso Redox son las siguientes:



De acuerdo a esta investigación ellos concluyeron que:

- El óxido metálico es capaz de ser reducido y oxidado a una temperatura de 800°C y a presión atmosférica
- La pérdida de energía en el gasificador es mínima (~5%)

Las tendencias de los requerimientos comerciales en la actualidad son: alta eficiencia y bajos costos de capital. La eficiencia deberá ser igual o mayor a la eficiencia obtenida de las tecnologías de hidrógeno estándar.

2.9.- Fenómeno de Oxígeno de Red

Ruthenberg et al., [2003], Lin et al., [2003] y L. M. Van der Zande et al., [2002] proponen el concepto de donador y almacenador de oxígeno encontrando que el metano es factible de reaccionar con óxidos metálicos, óxidos metálicos soportados y metales preciosos como catalizadores a temperaturas en el rango de 500 a 700°C. Uno de los problemas con el que se encontraron al realizar sus investigaciones fue que durante el paso de reducción, efectuado a altas temperaturas, el metal al ser reducido (valencia cero) se sinteriza y se desactiva.

Mattos et al., [2002] encontraron que los óxidos de Cerio o base Cerio son versátiles en el intercambio de oxígeno; esto es, que ($Ce^{+3} \leftrightarrow Ce^{+4} + e^-$) facilitan el almacenamiento y liberación del oxígeno desde su estructura cristalina de red. Al dopar soportes de catalizadores para oxidación parcial (ZrO_2 , Al_2O_3) con óxidos de cerio, estos materiales son responsables de crear vacancias en la estructura cristalina del óxido receptor. Balducci et al., [2000] propone que durante un ciclo redox se forman vacancias en la red de la ZrO_2 . Estas vacancias son entonces restauradas posteriormente por una corriente de oxígeno y reteniendo en su estructura los iones, creando una tensión en la red que facilita el transporte de los átomos de oxígeno a través de los sitios intersticiales y donde la carga de vacancias también sería creada, permitiendo la transferencia de los átomos de oxígeno preferentemente en el mecanismo de vacancia-ion. Este depósito puede ser restaurado muchas veces sin perder su actividad.

En la figura 5 Otsuka et al., [1998] explica el mecanismo de reacción en su artículo "Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide" donde propone que la reducción de los sitios

superficiales del Ce^{+3} generan las vacancias del oxígeno las cuales son responsables de la activación del metano donde el carbono y los átomos de hidrogeno son adsorbidos en las vacancias cercanas al Ce^{+3} y así el oxígeno de red es el responsable de la formación del CO generando la recombinación de los átomos de hidrogeno y el paso de la desorción de estos (paso lento), siendo este proceso reversible.

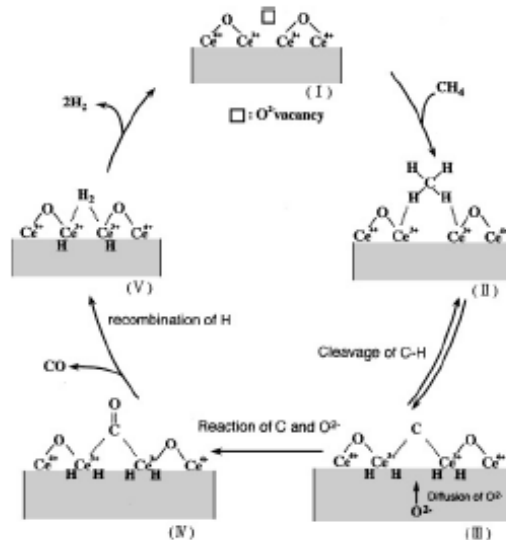


Figura 5.- Mecanismo de reacción para la formación de H y CO a partir de la reacción del metano con CeO_2 (□) vacancia de oxígeno.

2.10.- Problemática y Materiales Propuestos

El esfuerzo de encontrar alternativas sustentables con materiales que sean capaces de generar el valioso gas de síntesis, ha generado un acervo de trabajos de investigación que dan sustentabilidad a la presente investigación.

Primero se describe el proceso de la reacción de oxidación parcial del metano (OPM) y como se a modificado este concepto y ha ido enriqueciendo a través del avance de las investigaciones.

Una alternativa para mejorar la producción de Hidrogeno puede ser modificando el concepto de oxidación parcial del metano (OPM) el cual consiste en dos pasos:

En el primer paso del proceso el oxígeno requerido para la oxidación parcial del metano es suministrado por un material que almacena oxígeno, un óxido metálico (MeO).

Este oxígeno es liberado en una atmósfera reductora (metano) produciendo así gas de síntesis mediante la siguiente reacción:



Donde Me es el metal reducido.

En el segundo paso del proceso, el material reducido (Me) es reoxidado con vapor de agua mediante la siguiente reacción:



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 OPM- 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 Simó [1933], Lewis [1952] y Mayland et al. [1951], 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 [Sime et al., 2003], misma que fue nombrada "Tecnología Redox". Esta tecnología está basada en los ciclos reducción/oxidación de los óxidos de hierro, el cual consiste en pasar a través de la cama del gasificador al combustible el cual es parcialmente oxidado por el material del óxido metálico hasta agotar al combustible, este agotamiento se completa con la adición de aire, el calor generado produce vapor el cual es usado en el segundo paso para re-oxidar al óxido metálico.

Evidentemente en los trabajos reportados por Kang y Lin Wang et al., [2003] y Sime et al., [2003] los materiales sufren un ligero efecto negativo en la eficiencia debido a los cambios de temperatura causados por las reacciones endotérmicas generadas en el primer paso y exotérmicas en el segundo paso, el cual logra ser estabilizado entre el cuarto y quinto ciclo, porque es importante que el óxido metálico sea resistente a los cambios que sufre de temperatura durante el proceso redox. La estabilidad de los óxidos metálicos es una evidente necesidad la cual se ve comprometida al rendimiento y durabilidad del material así como los costos de operación. La estabilidad de los óxidos metálicos ya ha sido establecida en el desarrollo de los convertidores catalíticos de 3 vías para automóviles. Sabukawa et al. y Nagai et al. [2002] han reportado una inusual estabilidad térmica e incrementado el comportamiento de la liberación/almacenamiento del oxígeno en la mezcla de Ce-ZrO₂-Al₂O₃ Figura 6. La estabilidad de la mezcla de los óxidos para esta investigación fue propuesta inhibiendo el proceso de sinterización a través del uso de un material que trabaja como una barrera difusional entre las partículas del metal activo.

En un estudio reciente realizado por Otsuka y Takenaka et al. [2004] utilizaron al óxido de hierro como un material para el almacenamiento de hidrógeno 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 hidrógeno puro. En otro estudio por Otsuka et al. [1998] 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 pérdida de actividad.

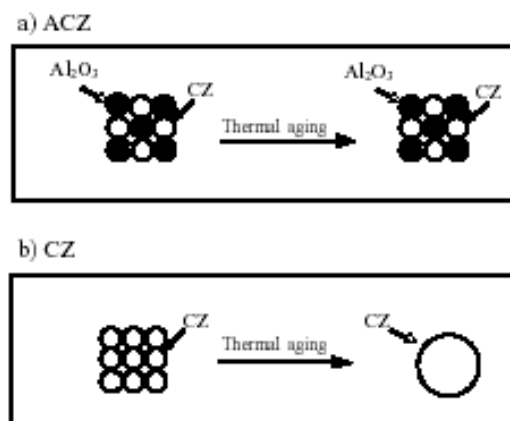


figura 6.- Concepto de barrera difusional

Takenaka et al. [2004] 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 H_2/H_2O , 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.

El metano, el principal componente del gas natural, es usado ampliamente como materia prima por la petroquímica. Su utilización indirecta del gas natural vía gas de síntesis es la principal ruta para convertirlo a combustibles líquidos, amoníaco, metanol y otros compuestos oxigenados [Mohammad et al., 2007]. Desafortunadamente, ocurre frecuentemente que el gas natural se encuentre en lugares remotos y el transporte es costoso, lo cual motiva a desarrollar procesos para transformarlo a gas de síntesis.

La de Reformación de Vapor no es la tecnología mas adecuada para descentralizar la producción del gas de síntesis, porque los reformadores de vapor son grandes, plantas costosas que no pueden ser llevadas a pequeñas escalas de operación a lugares remotos donde se ubican las fuentes del gas natural. La oxidación parcial catalítica del metano a gas de síntesis ha recibido considerable atención porque este ofrece cerca del 100% de la conversión del metano y rendimientos por arriba del 90% del gas de síntesis en tiempos de contacto de milisegundos y puede ser realizado en pequeños reactores lo que aporta ser descentralizado el proceso [Horn et al., 2007].

Esto a motivado a ser estudiado tanto los procesos como los materiales con alta capacidad redox, habilidad de almacenar y liberar oxígeno, altas conversiones, rendimientos y selectividades así como; económicamente viables. Por ello el interés de estudio de los materiales de óxido de hierro, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de níquel y las mezclas de ellos, cobran gran interés para el propósito de este trabajo doctoral, a lo cual se destacara a continuación las investigaciones mas relevantes y las habilidades de estos materiales y su selección.

Lewis et al., [1952] patenta el proceso para obtener la mezcla de $H_2 + CO$ en el cual describe el proceso en dos pasos a través de la reducción del óxido metálico y re-oxidación del mismo. Describe que los óxidos metálicos deben de ser capaces de oxidar al hidrocarburo a CO y H_2 a las condiciones de $1127 - 1327$ °C para obtener alrededor

del 65-90% de conversión a la mezcla de gases, teniendo la habilidad de ser re-oxidados en el segundo paso, lo cual involucra una alta afinidad por el oxígeno. Los materiales que cumplen con estas expectativas son: óxido de hierro, óxido de cobre, pentóxido de vanadio, óxido de estaño, dióxido de titanio, varios óxidos de manganeso y mezcla de estos óxidos, estos óxidos metálicos pueden ser soportados sobre materiales como: alumina, sílica gel, bentonita, etc., los cuales incrementan la superficie activa de los óxidos metálicos. Añade que el Níquel podría también ayudar a evitar la formación del CO₂ durante el proceso.

R. Sime et al. [2003] reportan en su estudio que al someter al óxido de hierro a varios ciclos redox a través del proceso de biomasa usando una temperatura de operación de 800°C y utilizando un solo reactor para llevar a cabo la reacción así, los resultados de someter a varios ciclos al óxido de hierro demuestra que toma alrededor de 4 a 5 ciclos en estabilizarse el proceso obteniendo una eficiencia del 45%.

Otro trabajo reportado por Lorente et al. [2007] reporta la inestabilidad en el Fe₂O₃ a través de los ciclos redox a bajas temperaturas de 330 – 450 °C utilizando H₂ como reductor y vapor de agua como oxidante, lo cual describe que alcanza en el quinto y sexto ciclo la estabilidad del material.

Las investigaciones entorno a los óxidos de hierro en diferentes tecnologías para la obtención de H₂ [Senzi et al., 2001, Mattisson et al., 2001, Huazhang et al., 2003, Yu et al., 2006] explican la importancia de un buen donador de oxígeno capaz de oxidar al gas de entrada desde bajas hasta altas temperaturas de operación es considerado un precursor, actúa como un sitio activo, como catalizador, portador de oxígeno, además de ser considerado un óxido metálico que sobre los demás es ambientalmente seguro y económico.

Sin embargo el entorno, al que actualmente surgen nuevas investigaciones de tecnologías para la obtención del H₂ y/o gas de síntesis para la aplicación en la industria química o en la industria automotriz ha llevado a dirigir las investigaciones a generar materiales con mayor resistencia a la sinterización, envenenamiento causado por la depositación del carbón, mayor afinidad a la re-oxidación con vapor de agua y principalmente temperaturas de operación mas bajas.

Recientes investigaciones realizadas por Otsuka y Takenaka et al. [2004] reportan que los óxidos de hierro comerciales disponibles no reaccionan eficientemente en los ciclos redox a temperaturas por debajo de los 400 °C debido a su baja área superficial, a lo cual

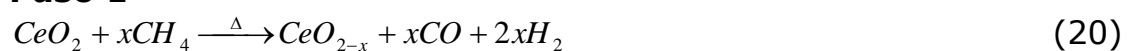
proponen la preparación del Fe_2O_3 a partir del método de precipitación química obteniendo así mayor área superficial ($20 \text{ m}^2/\text{gr}$) y diámetros de partículas mas pequeños, a lo que realizaron tres ciclos redox con metano en la reducción y vapor de agua en la re-oxidación en la que muestra que en el tercer ciclo la muestra de oxido de fierro es segregada, lo cual indica que el oxido de fierro puro no puede ser usado repetidamente en ciclos redox para el almacenamiento y suministro de H_2 debido a la segregación que sufre el material. Sin embargo, reportan la adición de Al, Sc, Ti, Cr, Ga, Zr o Mo para evitar la desactivación del oxido de hierro y para disminuir la temperatura de reacción ($287 - 427 \text{ }^\circ\text{C}$) adicionando Cu, Ni y Rh además de evitar el envenenamiento del material debido a la depositación de carbón, reportando que los óxidos de hierro modificados pueden suministrar hidrogeno puro a través de ciclos redox repetidamente.

Uno de los materiales que mas se ah hablado que tiene estabilidad térmica y usado como soporte ah sido el ZrO_2 , por su habilidad de ser monoclinica a temperatura ambiente y cambia a la forma tetragonal a 1000°C lo cual implica un gran cambio de volumen y crea fisuras en su estructura, lo cual lo hace tener bajo choque térmico. Por ello es utilizado como un soporte utilizado en varios procesos por mencionar uno, en lo reportado por Zhang et al. [Zhang et al., 202], en su estado de oxidación parcial de metano a formaldehído.

En otra instancia el cerio que es un material muy utilizado recientemente por su versatilidad de intercambiar oxigeno. En una reacción redox facilita el cerio el almacenar y liberar oxigeno desde la red en forma de fluorita, lo cual lo hace un material ideal en la aplicación de oxidación directa, como es el caso de los catalizadores de tres vías y en celdas de combustible. Aun cuando la selectividad CeO_2 puro en la oxidación del hidrogeno es pobre, pero en procesos redox el oxido de cerio dopado lo hace sensitivo a formar en el cristal defectos estructurales al sustituir iones Ce de diferentes tamaños y/o carga y permite darle estabilidad.

De acuerdo a lo reportado por Otsuka et al., [1998] teniendo como objetivo probar un nuevo método para la conversión directa del CH_4 a síntesis de gas por reacción gas-sólido. En síntesis la reacción ocurre en dos pasos de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

Paso 1



Paso 2



Considerando la termodinámica de estas reacciones la cual muestra que la oxidación del metano por el óxido de cerio es termodinámicamente posible a temperaturas $>600^{\circ}C$ a su vez, la oxidación del CeO_{2-x} es favorable a temperaturas $<700^{\circ}C$. Sin embargo la depositación de carbón a lo que la reacción se torna lenta. Por ello concluyen que es importante incrementar la eficiencia de la reacción siendo esto posible con la adición aditivos que generen tal efecto.

En estudios recientes [Guo et al., 2007] han reportado el estudio del CeO_2 principalmente en catalizadores de 3 vías, debido al amplio uso en el control de las emisiones de automóviles desde 1980 porque este puede:

- 1) Almacenar y liberar oxígeno
- 2) Promueve la dispersión de los metales nobles
- 3) Incrementa la estabilidad térmica del soporte Al_2O_3
- 4) Acelera el water-gas shift y la reacción de reformación de vapor
- 5) Favorece la actividad catalítica en los sitios interfaciales entre el metal y el soporte

Sin embargo el óxido de cerio es desactivado significativamente a altas temperaturas debido a la baja área superficial, esto genera que varios grupos de investigadores [Pijolat et al., 1995, Palmqvist et al., 1998, Balducci et al., 2000, Rothenberg et al., 2003] reportaran que para darle una mejor estabilidad térmica al CeO_2 utilizaran varios óxidos metálicos tales como La, In, Mo, Pb, Sn, V, W, Y y Zr así como el Hf y Th. Los resultados de Rothenberg et al., muestran que las mejores combinaciones de disponibilidad del oxígeno se dan con los metales de In, La y Zr.

En los estudios de catalizadores de tres vías se ha demostrado que el óxido de cerio con óxido de zirconio promueve la estabilidad térmica [Nagai et al., 2002, Sabukawa, 2002, Di Monte, 2004], debido a la alta movilidad del oxígeno y esto es debido al cambio de valencias del ion cerio de $3+$ a $4+$ o de $4+$ a $3+$ a lo que se incrementa el número de defectos del oxígeno en la red y la homogeneidad de los iones Ce y Zr generan una mayor capacidad de almacenar oxígeno. Esto permite que la presencia del Ce tiene un efecto favorable el cual

influye en el rendimiento del catalizador contribuyendo a incrementar la alta movilidad del oxígeno [Roh et al., 2001].

La habilidad del ceria por tener alta actividad de oxidación para los hidrocarburos y tener alta conductividad iónica lo hacen un excelente promotor para reducir la temperatura de reacción para bajar costos de energía y eliminar la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón sobre la superficie y mejorar la velocidad de reacción.

Este efecto fue estudiado por Kang y Lin [Kang and Lin, 2003] en el cual propusieron un grupo de materiales de óxido de Ce, Tb y Pr los cuales doparon con Fe_2O_3 para la producción de hidrógeno a 700°C oxidando al metano y reduciendo con vapor de agua a una temperatura de 500 a 375°C , la deposición del carbón en la superficie del material fue removido por el oxígeno del óxido evitando la coqueificación del material.

Una mezcla interesante de Ni/Ce-ZrO₂ ha demostrado tener alta actividad y estabilidad en la oxidación parcial del metano sin desactivar al catalizador [Roh et al., 2001] debido a la fuerte interacción entre el níquel y el Ce-ZrO₂ provocando así una alta capacidad de almacenar oxígeno y una alta habilidad de producir H₂ generando que las especies de oxígeno tengan una alta movilidad del oxígeno durante la reacción con una temperatura de operación de 750°C .

El material de Ni/Ce-ZrO₂ ha sido estudiado por varios investigadores [Mattos et al., 2002, Dong et al., 2002, Pengpanich et al., 2004, Ericsson et al., 2007, Hari et al., 2008] el cual reportan haber sintetizado el material por diversos métodos de síntesis como son el proceso de nitrato de glicerina, co-precipitación, sol-gel, hidrólisis de urea e impregnación, utilizando temperaturas de operación desde 600 a 800°C , además de utilizar el Ni como catalizador también ha sido probado con Pt y Rh en base a la estructura de Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ en las cuales reportan conversiones del metano desde un 38% hasta un 74.5% y selectividad a H₂ desde 21% a 80%, la deposición del carbón es eminente durante la reacción mas sin embargo, es la adición de Ni, Pt o Rh que hacen posible que en la oxidación las especies carbonosas sean mínima el remanente.

III.- Hipótesis y Objetivo

De acuerdo a las necesidades eminentes de dar el paso a obtener procesos sustentables y ambientalmente limpios, dar el paso de

transmisión de los combustibles fósiles a obtener combustibles renovables con mejores rendimientos, selectividades altas y costos bajos, se sustenta la hipótesis de esta tesis doctoral en ser participes de aportar un nuevo material en el proceso de oxidación parcial del metano para la obtención del gas de síntesis, la cual se menciona a continuación implicando los objetivos que se alinean a comprobar la hipótesis planteada.

Hipótesis

Los materiales propuestos sean capaces de almacenar/liberar oxígeno a través de la reacción de oxidación parcial con metano para obtener gas de síntesis y ser capaces de regenerarse con vapor de agua produciendo de nuevo hidrogeno continuando en el siguiente ciclo.

Objetivos

- a) La obtención de nuevos materiales compuestos de óxidos metálicos mixtos (MeO) que sean capaces de liberar oxígeno en condiciones reductoras para activar la reacción de oxidación parcial del metano (POX) a bajas temperaturas en la producción de gas de síntesis ($H_2 + CO$) los cuales son: Cu/Al_2O_3 , Cu/ZrO_2 , $Fe_2O_3-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, $Fe_2O_3-5Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ y $Fe_2O_3-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2-0.05Ni$.**
- b) Los MeO deben ser capaces de regenerarse a bajas temperaturas y volver a ser utilizados en la reacción POX**
- c) Entender el desarrollo de la cinética de reacción, el concepto estabilizador (almacén/liberación del oxígeno), así como el concepto de oxígeno de red que ocurre durante el proceso de almacenamiento y liberación de oxígeno entre los óxidos metálicos mixtos.**
- d) Producción de hidrógeno a bajas condiciones energéticas y económicas.**

IV.- Experimental

4.1.- Síntesis

La preparación de los materiales para esta tesis doctoral fueron utilizados dos métodos diferentes, en la primera parte se utilizó la síntesis vía sólido-sólido y en la segunda parte experimental por co-precipitación.

Síntesis Sólido - Sólido

El Cu/Al₂O₃ y Cu/ZrO₂ fueron preparados por el método del estado sólido descrita por Ichi Ida y Lin et. al. [2003] en una relación molar de 1:1, los reactivos utilizados fueron CuO grado reactivo marca Alfa Aesar, Al₂O₃ de Fisher Scientific Co. y ZrO₂ de Spectrum Chemical Mfg. Corp. Los materiales se pesaron mezclándose entre sí en un mortero de ágata con una pequeña cantidad de acetona dejándose secar a temperatura ambiente. Las mezclas de óxidos fueron calcinadas a una temperatura de 900°C por 4 horas dando lugar a las ecuaciones 23 y 24:



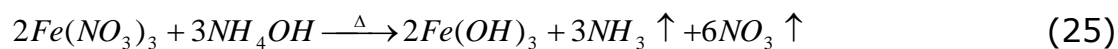
Síntesis por Co-precipitación

La síntesis de las muestras Fe (Fe₂O₃), CZ (Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂), FeCZ (Fe₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂), F5CZ (Fe₂O₃-5Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂), se prepararon mediante el método de co-precipitación.

Síntesis de Fe₂O₃:

Para preparar 5.0 gr de muestra se pesaron 25.37 g (62.79 mmol) de Fe(NO₃)₃·9H₂O (J.T. Baker) disolviendo la sal en 50 ml de agua desionizada, por otra parte se mezcla 14.8 ml de NH₄OH (J.T Baker) en 50 ml de agua desionizada. En un plato con agitación magnética se coloca un vaso de precipitado en el cual se le añade a la solución de Fe(NO₃)₃ la solución de hidróxido de amonio mediante una bomba

peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a 80°C hasta sequedad, dando lugar a la ecuación 25:



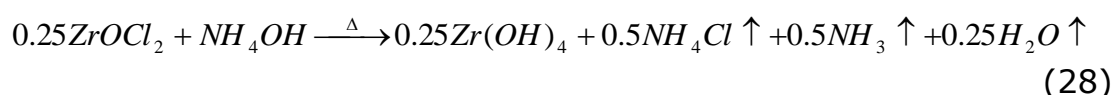
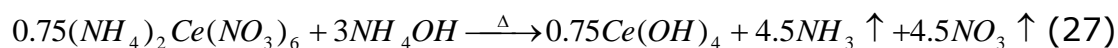
Después la muestra fue puesta en una estufa a 100°C por 12 horas posteriormente se calcino a 900°C por 4 horas dando paso a la reacción 2:



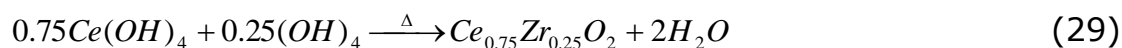
Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se molió en un mortero ágata.

Síntesis de Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ :

Para preparar 5.0 gr de muestra se pesaron 2.54 g (7.88 mmol) de ZrOCl 8H₂O (Spectrum Chemical Mfg-Corp) y 12.98 g (23.68 mmol) de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Merck) disolviendo ambas sales en 50 ml de agua desionizada, por otra parte se mezcla 19.81 ml de NH₄OH (J.T Baker) en 50 ml de agua desionizada. En un plato con agitación magnética se coloca un vaso de precipitado en el cual se le añade a la solución de ZrOCl 8H₂O y (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ la solución de hidróxido de amonio mediante una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a 80°C hasta sequedad, obteniendo las ecuaciones 27 y 28 respectivamente:



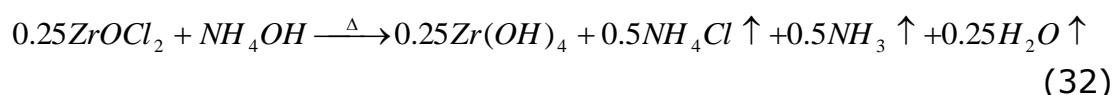
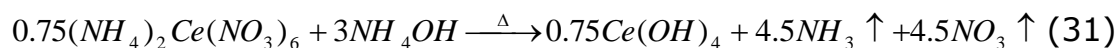
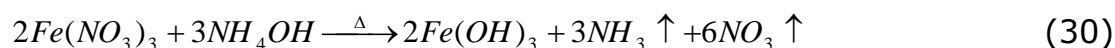
Después la muestra fue puesta en una estufa a 100°C por 12 horas posteriormente se calcino a 900°C por 4 horas dando paso a la reacción 29:



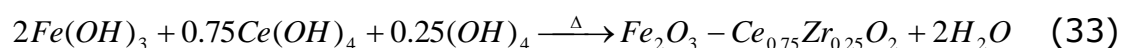
Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se molió con un mortero ágata.

Síntesis de Fe_2O_3 - $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$:

Para preparar 5.0 gr de muestra se pesaron 12.68 g (31.88 mmol) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker), 1.27 g (3.95 mmol) de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Spectrum Chemical Mfg-Corp) y 12.73 g (11.85 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Merck), las sales se disolvieron en 50 ml de agua desionizada, por otra parte se mezclaron 16.0 ml de NH_4OH (J.T Baker) en 50 ml de agua desionizada. En un plato con agitación magnética se coloca un vaso de precipitado en el cual se le añade a la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ la solución de hidróxido de amonio mediante una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a 80°C hasta sequedad, obteniendo las ecuaciones 30, 31 y 32 respectivamente:



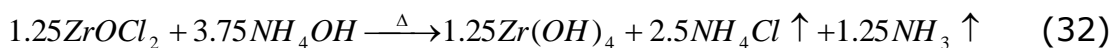
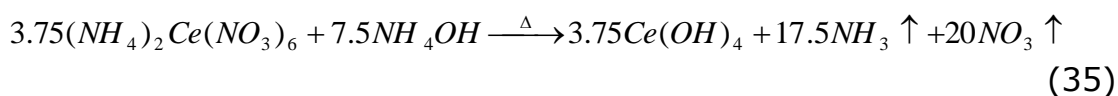
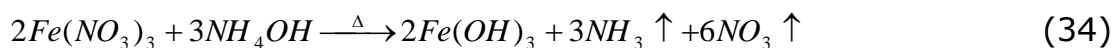
Después la solución precipitada fue puesta en una estufa a 100°C por 12 horas posteriormente se calcino a 900°C por 4 horas dando paso a la reacción 33:



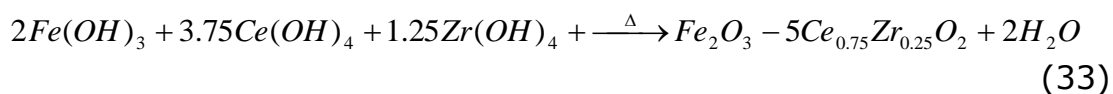
Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se molió con un mortero ágata.

Síntesis de $Fe_2O_3-5Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$:

Para preparar 3.0 g de muestra se pesaron 2.55 g (6.31 mmol) de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (J.T. Baker), 1.26 g (3.91 mmol) de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Spectrum Chemical Mfg-Corp) y 6.43 g (11.72 mmol) de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Merck), las sales se disolvieron en 50 ml de agua desionizada, por otra parte se mezclaron 7.40 ml de NH_4OH (J.T Baker) en 50 ml de agua desionizada. En un plato con agitación magnética se coloca un vaso de precipitado en el cual se le añade a la solución de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ la solución de hidróxido de amonio mediante una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a $80^\circ C$ hasta sequedad, obteniendo las ecuaciones 34, 35 y 36 respectivamente:



Después la solución precipitada fue puesta en una estufa a $100^\circ C$ por 12 horas posteriormente se calcino a $900^\circ C$ por 4 horas dando paso a la reacción 33:

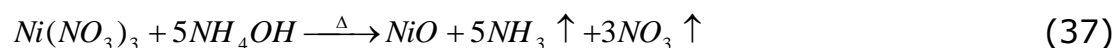
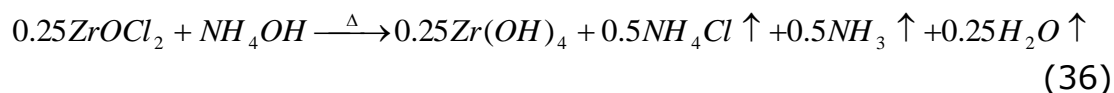
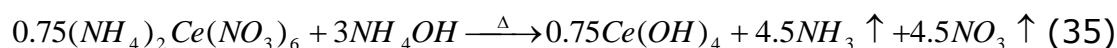
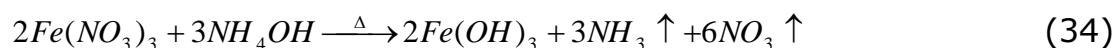


Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se molió con un mortero ágata.

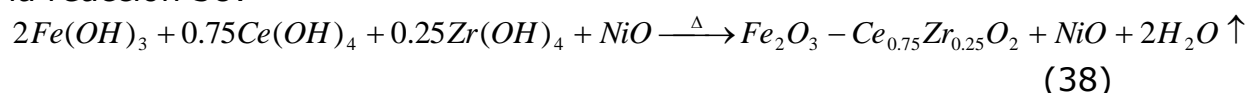
La adición del Ni a la red de $Fe_2O_3-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ y $Fe_2O_3-5Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ se llevo a cabo por co-precipitación, las cuales fueron designadas como FeCZ0.05Ni y Fe5CZ0.05Ni.

Síntesis de Fe_2O_3 - $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ - $0.05Ni$:

Para preparar 3.0 g de muestra en la cual se emplearon 7.61 g (18.84 mmol) de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (J.T. Baker), 0.76 g (2.36 mmol) de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Spectrum Chemical Mfg-Corp), 3.90 g (7.11 mmol) de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Merck) y 0.14 g (0.48 mmol) de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (J.T. Baker), las sales se disolvieron en 50 ml de agua desionizada, por otra parte se mezclaron 7.2 ml de NH_4OH (J.T Baker) en 50 ml de agua desionizada. En un plato con agitación magnética se coloca un vaso de precipitado en el cual se le añade a la solución de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ la solución de hidróxido de amonio mediante una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a $80^\circ C$ hasta sequedad, obteniendo las ecuaciones 34, 35, 36 y 37 respectivamente:



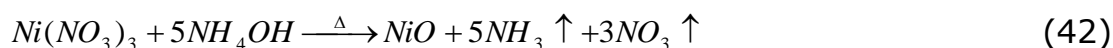
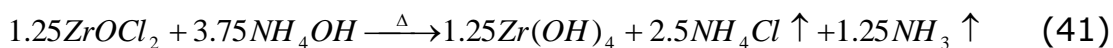
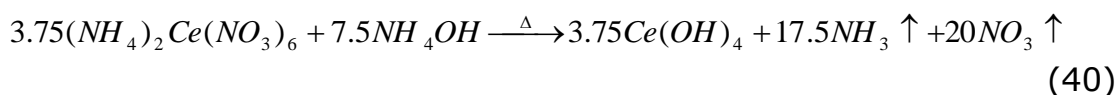
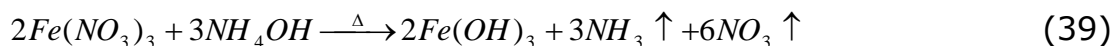
Después de llevar a sequedad fue puesta en una estufa a $100^\circ C$ por 12 horas posteriormente se calcino a $900^\circ C$ por 4 horas dando paso a la reacción 38:



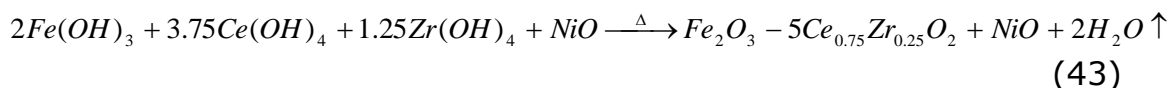
Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se molió con un mortero ágata.

Síntesis de $Fe_2O_3-5Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2-0.05Ni$:

Para preparar 3.0 g de muestra en la cual se emplearon 2.55 g (6.31 mmol) de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (J.T. Baker), 1.26 g (3.91 mmol) de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Spectrum Chemical Mfg-Corp), 6.43 g (11.73 mmol) de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Merck) y 0.046 g (0.158 mmol) de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (J.T. Baker), las sales se disolvieron en 50 ml de agua desionizada, por otra parte se mezclaron 7.4 ml de NH_4OH (J.T Baker) en 50 ml de agua desionizada. En un plato con agitación magnética se coloca un vaso de precipitado en el cual se le añade a la solución de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ la solución de hidróxido de amonio mediante una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a $80^\circ C$ hasta sequedad, obteniendo las ecuaciones 39, 40, 41 y 42 respectivamente:



Después de llevar a sequedad fue puesta en una estufa a $100^\circ C$ por 12 horas posteriormente se calcino a $900^\circ C$ por 4 horas dando paso a la reacción 43:

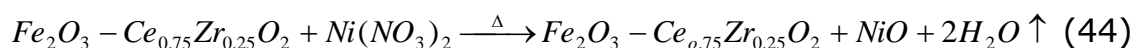


Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se molió con un mortero ágata.

La adición del Ni a $Fe_2O_3-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ se llevo a cabo por el método de impregnación incipiente, el cual fue designada como FeCZ 2Ni, su preparación se realizo de acuerdo al método descrito a continuación:

Síntesis de Fe₂O₃- Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-2%Ni :

Se pesaron 3.0 g de Fe₂O₃- Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ en la cual se emplearon 0.30 g (1.02 mmol) de Ni(NO₃)₂·6H₂O (J.T. Baker), la sal de nitrato de níquel fue disuelto en 2 ml de agua desionizada el cual fue impregnado a la muestra de Fe₂O₃- Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, posteriormente se seco a 100°C por 5 horas y calcinada a 900°C por 4 horas dando paso a la reacción 44:



Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se molió con un mortero ágata.

4.2.- Caracterización

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 . La morfología se estudio en un microscopio JOEL JSM-5800LV. La reducción se llevo a cabo con un mezcla de CH₄/Ar al 10% mol (50 ml/min) a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. 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 Hidrogeno se realizo a través de cromatografía de gases de acuerdo a la técnica establecida para el muestro de los gases a la salida del Horno del TGA, la recolección de la muestra del gas de salida del Horno del TGA se realizó mediante un bulbo 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 en vacío. Estos gases se recolectaron a

diferentes tiempos durante cada reacción, procurando tomar al inicio, a la mitad y al final de estas.

V.- Análisis Termodinámico

El análisis termodinámico de las muestras que en esta tesis son empleadas se realizaron en base a los resultados obtenidos en el HCS Chemistry [Roine, 2007].

El HSC esta asignada para diferentes tipos de cálculos en reacciones químicas en equilibrio. Esta versión contiene 12 opciones de cálculo:

- 1.** Ecuaciones de reacción
- 2.** Balances de materia y energía
- 3.** Composición del equilibrio
- 4.** Composición de las celdas electroquímicas
- 5.** Formulas de pesos
- 6.** Diagramas de las fase estables (versión Tpp- y Lpp)
- 7.** Eh - pH – Diagramas con concentraciones y variables de temperatura
- 8.** Entalpía, entropía, capacidad de calor, energía libre de Gibbs y diagramas de Ellingham
- 9.** Iteraciones mineralógicas
- 10.** Conversiones de composiciones
- 11.** Conversión de unidades
- 12.** Propiedades de los elementos en formatos tabulares y gráficas

El nombre del programa se basa en el factor de las 12 opciones de calculo que automáticamente se utilizan en la base termodinámica, los cuales contienen Entalpía (**H**), Entropía (**S**) y Capacidad Calorífica (**Cp**), la base de datos contiene más de 15000 compuestos químicos. El software del HSC facilita el uso para simular reacciones químicas y procesar en base a la termodinámica. Este método no toma en cuenta todos los factores necesariamente tales como: la relación de las reacciones, la cinética de reacción, la transferencia de calor y masa, etc., sin embargo, en muchos casos la termodinámica pura se puede acercar fácilmente a la flexibilidad y versatilidad de la información para desarrollar nuevos procesos químicos y sustituirlos.

Es posible determinar el equilibrio químico entre sustancias puras e ideales y también para algunas soluciones no ideales. Para los cálculos de Entalpía (H), Entropía (S) y Capacidad Calorífica (Cp) los datos de los compuestos denominados o sustancias puras son necesarios. En muchos casos estos pueden resultar similares a la reacción química real y con suficiente precisión para la aplicación práctica.

5.1.- Antecedentes físicos de H, S, Cp y G

Los cálculos termodinámicos de los valores para las especies químicas se basan en la Entalpía **H**, Entropía **S**, Capacidad Calorífica **Cp** o la Energía Libre de Gibbs **G**. Todos ellos pueden ser matemáticamente derivados de la observación experimental.

Entalpía H: Los valores absolutos de la entalpía H de las sustancias no pueden ser calculadas, pero la entalpía entre dos diferentes temperaturas pueden ser determinadas con un calorímetro. La capacidad calorífica Cp a presión constante (calor específico) puede ser calculada usando esta unidad de datos con la ecuación (45).

$$C_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_{P,n} \quad (45)$$

La ecuación (45) solamente calcula la entalpía como:

$$H(T) = H_f(298.15) + \int_{298.15}^T C_p dt + \Sigma H_{tr} \quad (46)$$

Donde $H_f(298.15)$ es la entalpía de formación a 298.15 K y H_{tr} es la entalpía de formación de las sustancias. Las mediciones calorimétricas a diferentes temperaturas, en la Figura 7 se muestra la curva del zinc como ejemplo.

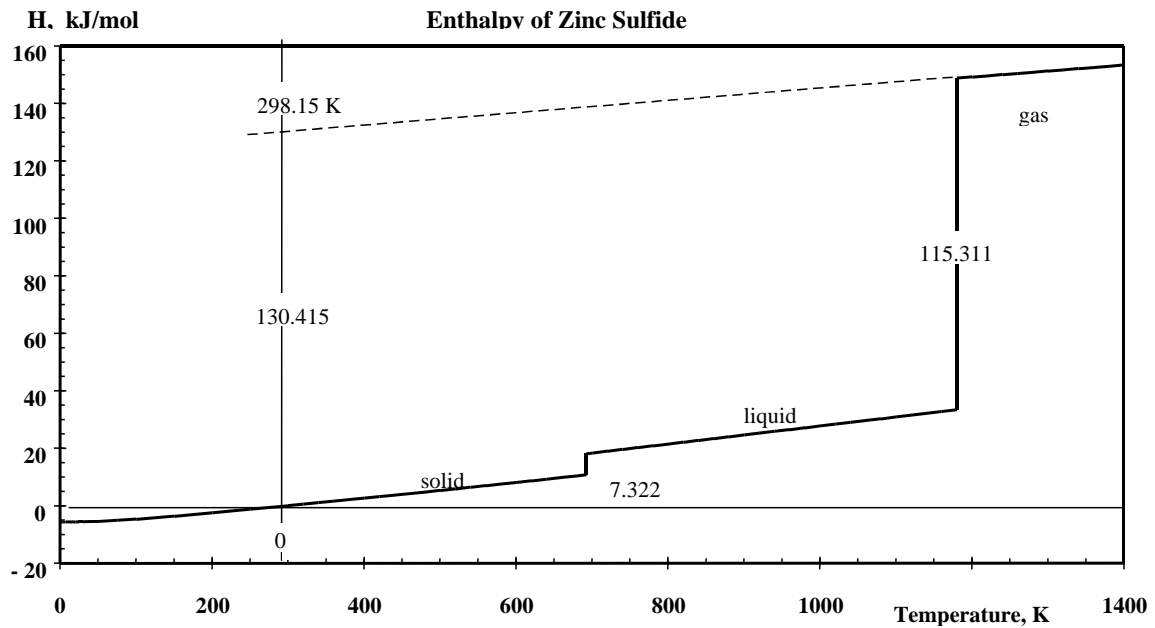


Figura 7.- Entalpía del zinc puro de 0 K a 1400 K con referencia a sólido, hexagonal Zn a 298.15 K.

La escala de la entalpía en la ecuación 45 es fijada por la definición **H \equiv 0 para los elementos en sus estados mas estables a 25 °C y 1 bar**, principalmente porque esto es conveniente para los cálculos a temperaturas elevadas. A esto se le llama estado de referencia. (Otros puntos fijos deberán de ser $H = 0$ a 0 K, porque el movimiento térmico de átomos y electrones paran completamente a esta temperatura).

La habilidad de las sustancias químicas para absorber o emitir depende de la temperatura, y en consecuencia la curva en la Figura 7 no es lineal. Además, en la fase de transformación la temperatura es discontinúa en la curva, porque el calor es necesario para la fase de transformación (ejemplo para los cambios en estructuras cristalinas tan bien como punto de fusión y punto de ebullición).

La **entalpía de los compuestos** también contiene sus entalpías de formación ΔH_f de los elementos. Esto es usualmente medido calorimétricamente permitiendo los constituyentes de los reactantes de los elementos puros y de los compuestos a 298.15 K y 1 bar. La entalpía de los compuestos es además calculada añadiendo la entalpía de formación a diferentes entalpías experimentales $H(T) - H(298)$, ver la línea sólida en la Figura 8.

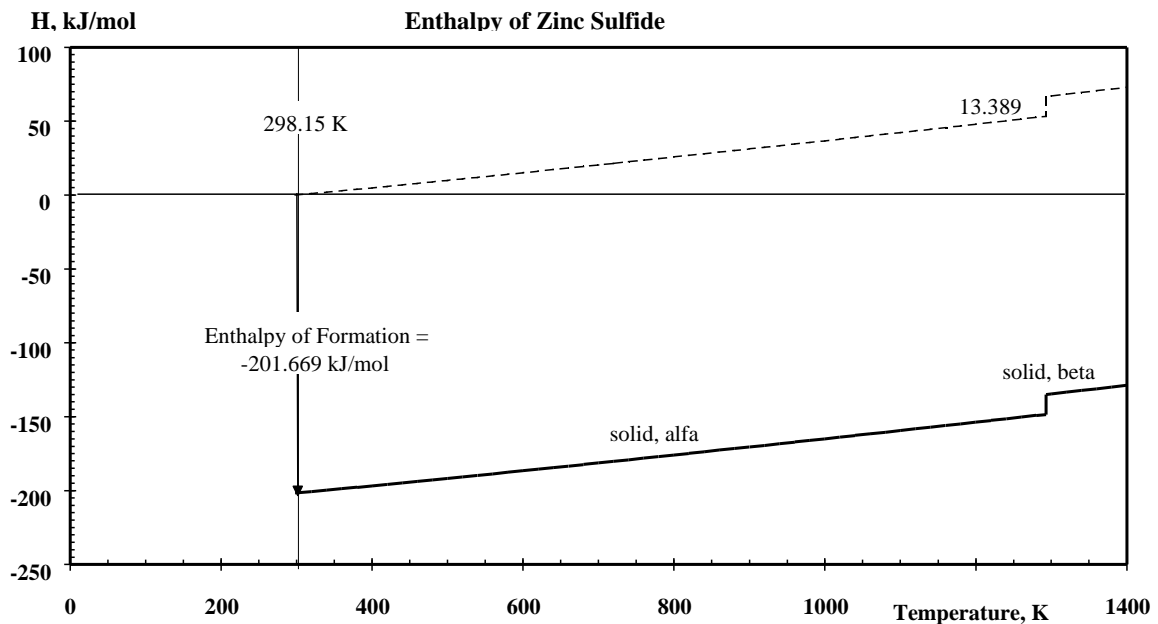


Figura 8.- Entalpía del sulfuro de zinc (—). Diferencia de Entalpía $H(T)-H(298)$ (···) y la entalpía de formación han sido medidas por un calorímetro. Nota La estructura de transformación es a 1293 K.

Los valores de la entalpía de los gases de zinc son extrapolados a bajas temperaturas como se demuestra en la Figura 8 por los líneas punteadas. Los estados de referencia para el zinc a 25 °C y 1 bar son de un cristal hexagonal. La entalpía del zinc gaseoso es 130.415 kJ/mol mas grande que al comparar a un sólido puro de zinc a 298.15 K. Esta cantidad de calor es necesaria para evaporar un mol de zinc a 25 ° C y 1 bar, y es llamada la entalpía de formación del gas zinc.

Entropía S: Los valores absolutos de la entropía pueden ser calculados desde la capacidad calorífica experimental usando la ecuación (3) y la integración numérica.

$$S = S(298.15) + \int_{298.15}^T \left(\frac{C_p}{T}\right)dT + \sum \frac{H_{tr}}{T_{tr}} \quad (47)$$

Donde $S(298.15)$ es la entropía estándar de la sustancia la cual es calculada por integración C_p/T de 0 a 298.15 K, T es la temperatura y H_{tr} es la entalpía de la fase de transformación a una temperatura T_{tr} , ver Figura 9.

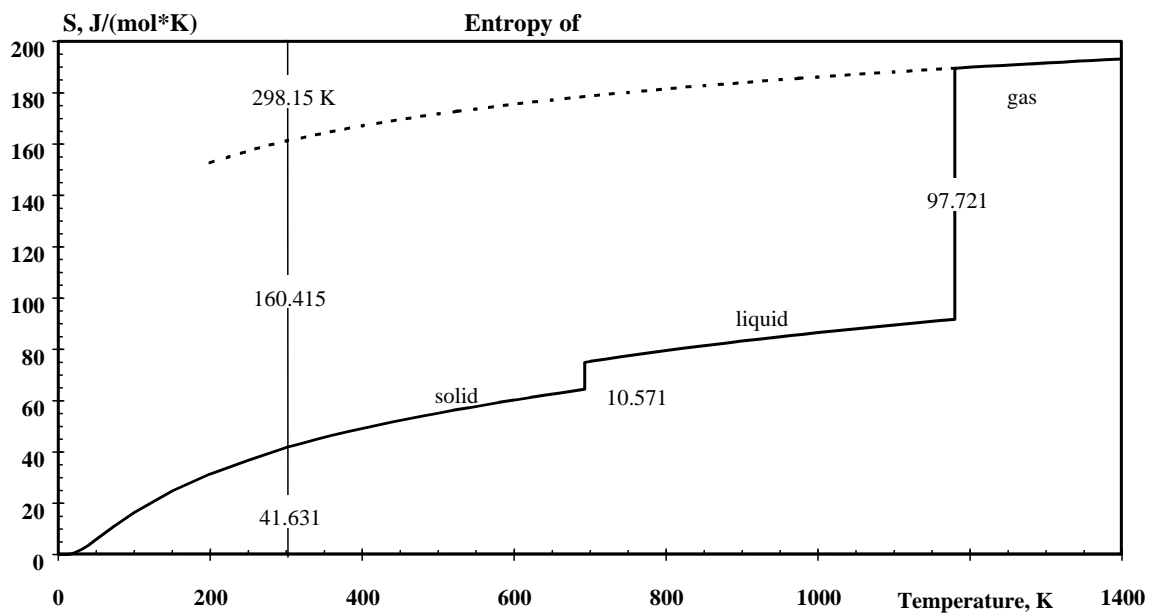


Figura 9.- Entropía del zinc calculada a partir de la capacidad calorífica experimental, por ecuación (47).

La entropía de una sustancia cristalina es aproximadamente a 0 K. Esta observación experimental es compatible con la tercera ley de la termodinámica. Si la entropía se entiende como una medida de desorden, el acercamiento al desorden es mínimo al cero absoluto y una estructura perfectamente cristalina.

Capacidad calorífica C_p : La capacidad calorífica absoluta de las sustancias a presión constante puede ser calculada con la primera derivada de la curva de la entalpía en la Figura 7, usando la ecuación (45). La curva de la capacidad calorífica es descontinúa en la fase de la temperatura, ver Figura 10. Los valores de la capacidad calorífica de las sustancias cristalinas en el equilibrio tiene un valor aproximado al 0 K.

La dependencia de la temperatura en la capacidad calorífica a temperaturas elevadas no puede ser anticipada teóricamente por la termodinámica. Matemáticamente la correlación es aceptada para una adecuada capacidad calorífica experimental. La ecuación de Kelley es usada en este programa de la siguiente forma:

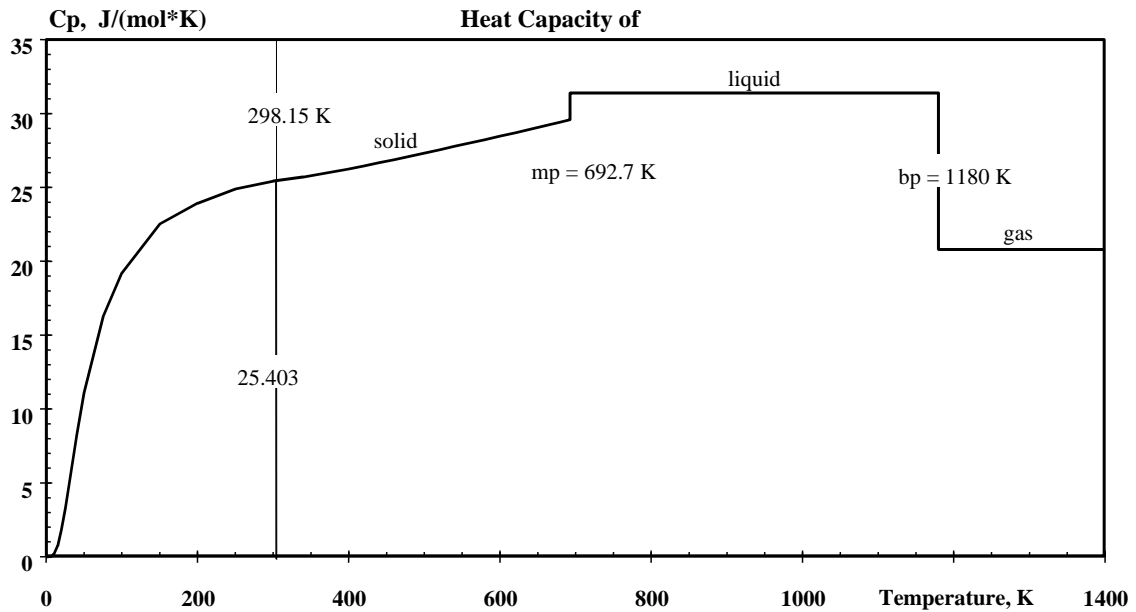


Figura 10.- Capacidad calorífica del zinc de 0 K a 1400 K calculado por la ecuación (45).

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (48)$$

Donde A, B, C y D son coeficientes estimados de los datos experimentales.

Energía libre de Gibbs G: La estabilidad mutua de las sustancias (elementos, compuestos, iones, etc.) no pueden ser comparadas usando las funciones de la entalpía, entropía o la capacidad calorífica solamente. Se debe de hacer uso de la energía libre de Gibbs la cual es definida por la ecuación (49). La energía libre de Gibbs del zinc puro se ha calculado utilizando esta ecuación y los datos en las Figuras 7 y 9. Los resultados pueden observarse en la Figura 11.

$$G = H - T \cdot S \quad (49)$$

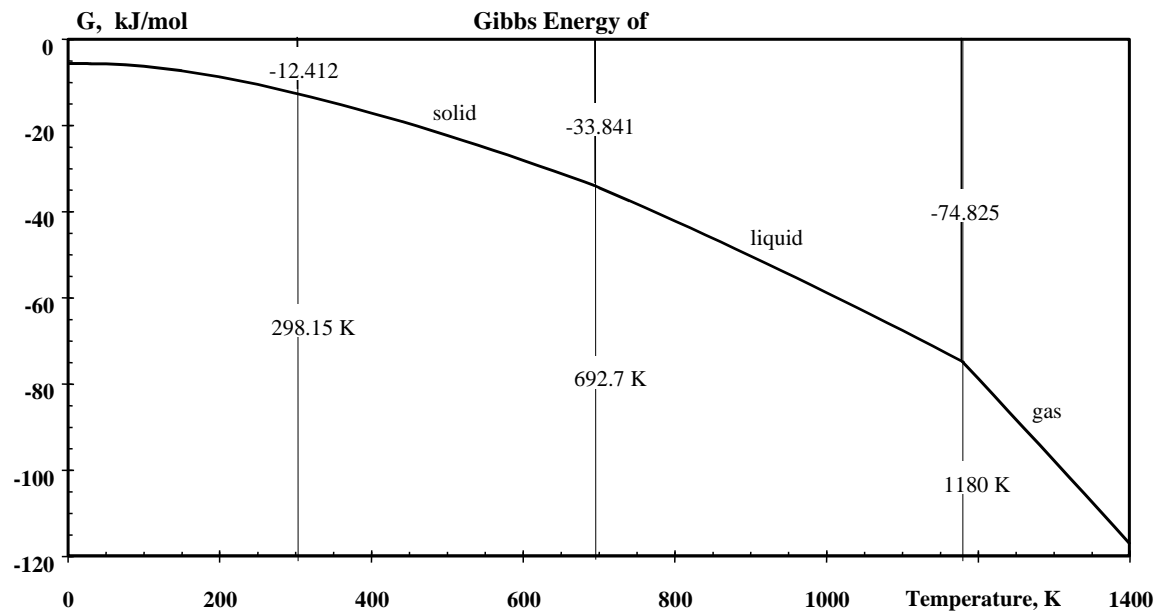


Figura 11.- Energía de Gibbs del zinc a 0 - 1400 K calculado a partir de los valores de la entalpía y entropía usando la ecuación (49).

Tradicionalmente, los valores experimentales de la capacidad calorífica, ver Figura 10, se fijan usando la ecuación empírica (48). Los coeficientes A, B, C y D provenientes del HSC los cuales son válidos solamente en los rangos en los límites de temperatura. Usualmente los rangos de temperatura son estables en estado sólido, líquido y gaseoso de las sustancias.

Los coeficientes de la capacidad calorífica pueden ser salvados en la base de datos del HSC como datos establecidos para cada rango de temperatura, además con los valores de la formación y transformación de la entalpía y entropía. El primer conjunto de datos contienen la entalpía de formación H_f (298.15), la entropía estándar S^0 y los coeficientes A, B, C D de la forma mas estable de la sustancia a temperatura ambiente. Los segundos datos establecidos contienen la entalpía y entropía de transformación así como los coeficientes para el segundo rangos de temperatura.

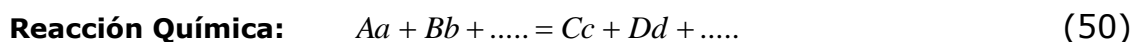
En la tabla 1 se muestran los datos termodinámicos del zinc como se imprimen del HSC de la principal base de datos. Los mismos valores de la entalpía se pueden encontrar en Figura 7, así como los valores de la entropía en Figura 9. Los coeficientes A, B, C y D se han obtenido de la capacidad calorífica de los valores experimentales, ver Figura 10, mediante el ajuste de las curvas y de las ecuaciones (48).

Species	State	Enthalpy H kJ/mol	Entropy S J/(mol*K)	Heat Capacity Cp				Temperature Range	
				A	B	C	D	T1 K	T2 K
Zn	s	0.000	41.631	20.736	12.510	0.833	0.000	298.150	692.655
Zn	l	7.322	10.571	31.380	0.000	0.000	0.000	692.655	1180.000
Zn(g)	g	130.415	160.984	20.786	0.000	0.000	0.000	298.150	2000.000

Tabla 1. Datos termodinámicos del zinc impresos de la base de datos del HSC.

Todos los datos termodinámicos requieren de un modelo en el HSC, incluyendo la capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de las sustancias, las cuales pueden calcularse de la base de datos del HSC usando las ecuaciones del 45 a la 55. El HSC utiliza las ecuaciones automáticamente cuando sea necesario.

Reacciones Químicas: Las funciones termodinámicas de la entalpía, entropía y la energía libre de Gibbs para una reacción química son calculados como la diferencia entre los productos y los reactantes, usando las ecuaciones (50) - (55). Es comúnmente necesario que la constante de equilibrio K se puede calcular mediante la ecuación (55).



$$\begin{aligned} \text{Entalpía de reacción: } \Delta H_T &= \sum v_i H_i(\text{Productos}) - \sum v_i H_i(\text{Reactantes}) \\ &= (c * H_C + d * H_D + \dots) - (a * H_A + b * H_B + \dots) \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \text{Reacción de entropía: } \Delta S_T &= \sum v_i S_i(\text{Productos}) - \sum v_i S_i(\text{Reactantes}) \\ &= (c * S_C + d * S_D + \dots) - (a * S_A + b * S_B + \dots) \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \text{Reacción Gibbs: } \Delta G_r &= \sum v_i G_i(\text{Productos}) - \sum v_i G_i(\text{Reactantes}) \\ &= (c * G_C + d * G_D + \dots) - (a * G_A + b * G_B + \dots) \end{aligned} \quad (53)$$

$$\text{Constante de equilibrio: } K = \frac{(C)^c * (D)^d * \dots}{(A)^a * (B)^b * \dots} \quad (54)$$

$$\ln K = \frac{\Delta G_r}{(-RT)} \quad (55)$$

Donde:

[A] = actividad o presión parcial de las especies A, B, C, etc.

a = coeficiente estequiométrico de las especies A en la reacción

ν = coeficiente estequiométrico de las especies en reacción (a, b, c ...)

R = constante del gas = 1.987 cal/(K·mol) = 8.314 J/(K·mol)

T = Temperatura en K

De acuerdo al procedimiento del HCS para determinar la termodinámica para cada una de las reacciones que se presentan en esta tesis, se establece el siguiente análisis termodinámico para las siguientes reacciones:

5.2.- Análisis Termodinámico de los materiales.

En el análisis termodinámico de las 9 muestras que se presentan en esta tesis doctoral se parte de 5 reacciones base las cuales se muestran en la tabla 2, para determinar si son termodinámicamente posible y esto es debido a que la forma del compuesto principal $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ no se encuentra en la base de datos del HCS ver 5.1. Los parámetros que se utilizaron en el análisis termodinámico de temperatura fueron de 700 °C, intervalos de temperatura de 100, barrido de 0 a 1000 °C y el parámetro y el valor de las especies químicas fueron utilizados a partir de la energía libre de Gibbs.

Reacción	Temperatura C	Delta G (Kcal)
a) $CH_4 + 0.5O_2 = 2H_2 + CO$	700	-51.20
b) $CH_4 + CuO \cdot Al_2O_3 = Cu + Al_2O_3 + CO + 2H_2$	700	-28.08
c) $CH_4 + CuO + ZrO_2 = Cu + CO + 2H_2 + ZrO_2$	700	-2.24
d) $CH_4 + 3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + 2H_2 + CO$	700	-5.26
e) $CH_4 + 5.882CeO_2 = 5.882CeO_{1.83} + CO + 2H_2$	700	-34.83

Tabla 2.- Reacciones principales de los materiales base para el análisis termodinámico con metano a 700 °C.

Los resultados encontrados en el HCS indican que los materiales **b, c, d y e** al reaccionar con metano son posibles termodinámicamente, lo que hace posible oxidar al CH₄ a las condiciones dadas y obtener gas de síntesis 2:1.

En la tabla 3 se presenta la termodinámica de estas mismas reacciones al ser oxidadas con vapor de agua.

Reacción	Temperatura C	Delta G (Kcal)
f) $H_2 + CO + H_2O = CH_4 + O_2$	700	97.62
g) $Cu + Al_2O_3 + H_2O = CuO \cdot Al_2O_3 + H_2$	700	0.48
h) $Cu + ZrO_2 + H_2O = CuO + ZrO_2 + H_2$	700	30.04
i) $3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2$	700	-0.92
j) $5.882CeO_{1.83} + H_2O = 5.882CeO_2 + H_2$	700	-2.54

Tabla 3.- Reacciones principales de los materiales base para el análisis termodinámico con vapor de agua a 700 °C.

La reacción **f, g y h** son endotérmicas lo que las hace Termodinámicamente imposibles de oxidar con vapor de agua, sin embargo, el FeO y el CeO_{1.83} son los únicos que de acuerdo al análisis son posibles ser oxidados con H₂O.

El CuO es un material que al contacto con el metano reduce rápidamente a Cu metálico a lo que termodinámicamente es posible, en caso contrario con la oxidación con agua el Cu metálico no es posible oxidarlo debido a que es una reacción endotérmica de acuerdo al análisis termodinámico.

El Fe₂O₃ como lo describe R. Sime [Sime et al., 2003] es un material excelente para llevar a cabo ciclos redox, a lo cual termodinámicamente es un material competitivo para ser utilizado en el proceso de gas de síntesis, sin embargo, este material al ser oxidado con agua no es termodinámicamente posible regresarlo a Fe₂O₃ si no que al máximo estado de oxidación al que se regenera es al Fe₃O₄.

K. Otsuka [Otsuka et al., 1998] reporta que la oxidación del CH₄ por CeO₂ es termodinámicamente viable a >600 °C y la reducción del

cerio (CO_{2-x}) es recuperada a CeO_2 usando H_2O con una alta eficiencia.

De acuerdo a los resultados del análisis termodinámico se generan lineamientos para determinar los materiales de estudio en esta tesis doctoral en la oxidación parcial del metano para la obtención de gas de síntesis.

Los materiales seleccionados deberán de cumplir con los cinco criterios para la reacción de oxidación parcial del metano, los cuales se enumeran a continuación:

1.- Los óxidos metálicos tengan una temperatura de operación entre 600 a 700 °C, debido a que estas temperaturas de acuerdo al análisis termodinámico es posible obtener $\text{H}_2 + \text{CO}$ una relación igual a 2 y generar H_2 por arriba de 1,0 Kmól de CH_4 alimentado.

2.- Los óxidos metálicos puedan ser reducidos parcialmente a la temperatura de operación, la principal condición para que sea llevada a cabo la reacción de oxidación parcial del metano con óxidos metálicos.

3.- La fase del óxido metálico parcialmente reducida pueda ser regenerada nuevamente con vapor de agua a su fase original con la finalidad de que durante la oxidación sea capaz de generar H_2 .

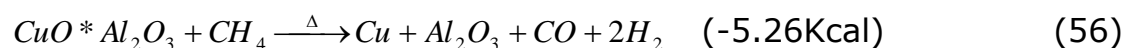
4.- La velocidad de reacción sea lo suficientemente lenta logrando así obtener datos suficientes para evaluar el desempeño de la reacción en el reactor atmosférico y determinar la velocidad de reacción.

5.- Que los óxidos metálicos sean estables termodinámicamente y resistentes a la sinterización sin perder actividad hacia la producción de hidrogeno en un esquema de multiciclos.

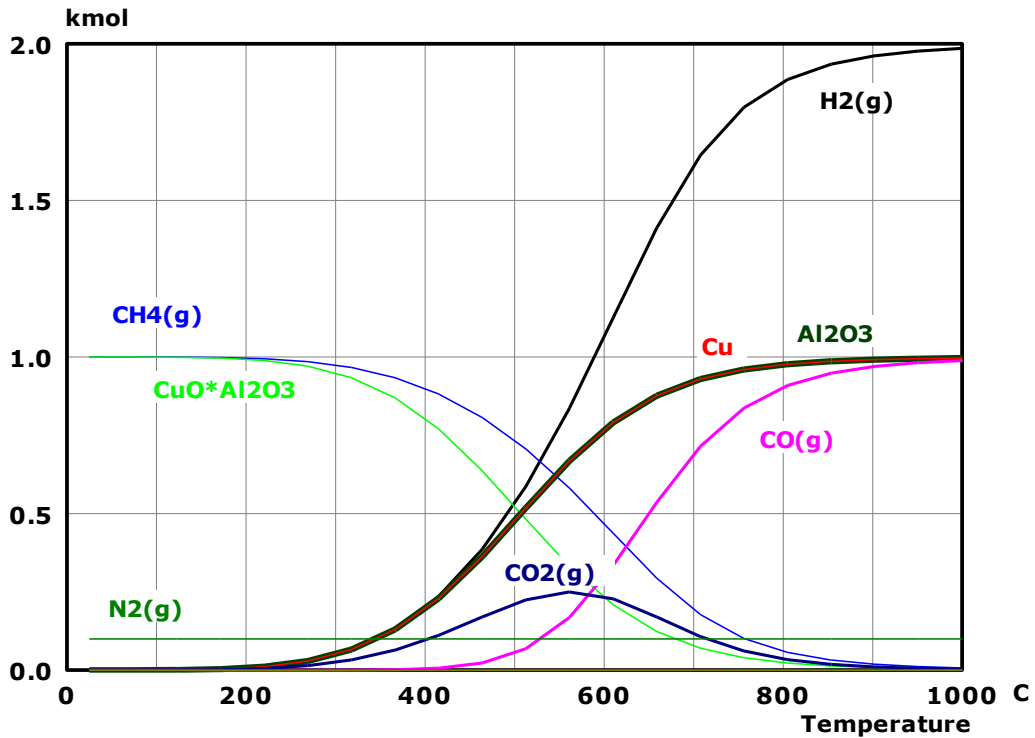
Con los criterios anteriores se corre el HCS ver. 5 para establecer con los materiales las curvas termodinámicas tanto con metano como con vapor de agua a 700 °C para generar si los materiales son capaces de cumplir con los cinco criterios estipulados a lo cual nos debe de arrojar como resultados cuales materiales son legibles para los fines de esta tesis doctoral.

5.3.- Curvas de análisis Termodinámico con Metano:

Reacción de $\text{CuO} * \text{Al}_2\text{O}_3$ con Metano:

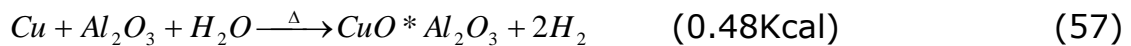


En la grafica 1 observamos el comportamiento termodinámico del $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ con el CH_4 durante la reacción en equilibrio en un barrido de Temperatura de 0 a 1000 °C, en el cual podemos observar que el oxido de cobre es reducido a Cu metálico con el metano y la alumina tiene un comportamiento inerte con el metano.



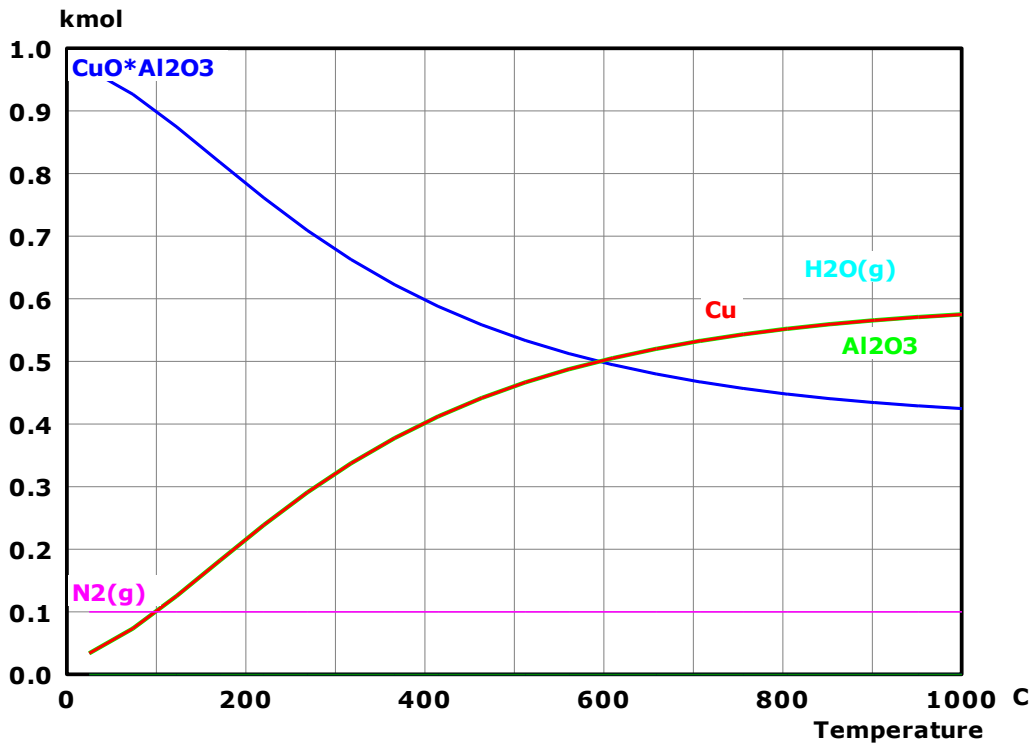
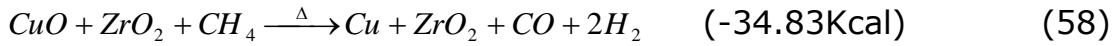
Grafica 1.- Reacción de Reducción del $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ con CH_4

Reacción $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ con vapor de agua:



En la gráfica 2 observamos el comportamiento de la oxidación del metal la cual termodinámicamente no es posible oxidar con vapor de agua, a lo cual se puede concluir que este material no es posible ser regenerado en la segunda etapa del proceso.

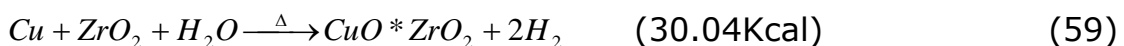
Reacción de $\text{CuO} + \text{ZrO}_2$ con Metano:



Gráfica 2.- Reacción de Oxidación del Cu + Al₂O₃ con vapor de agua

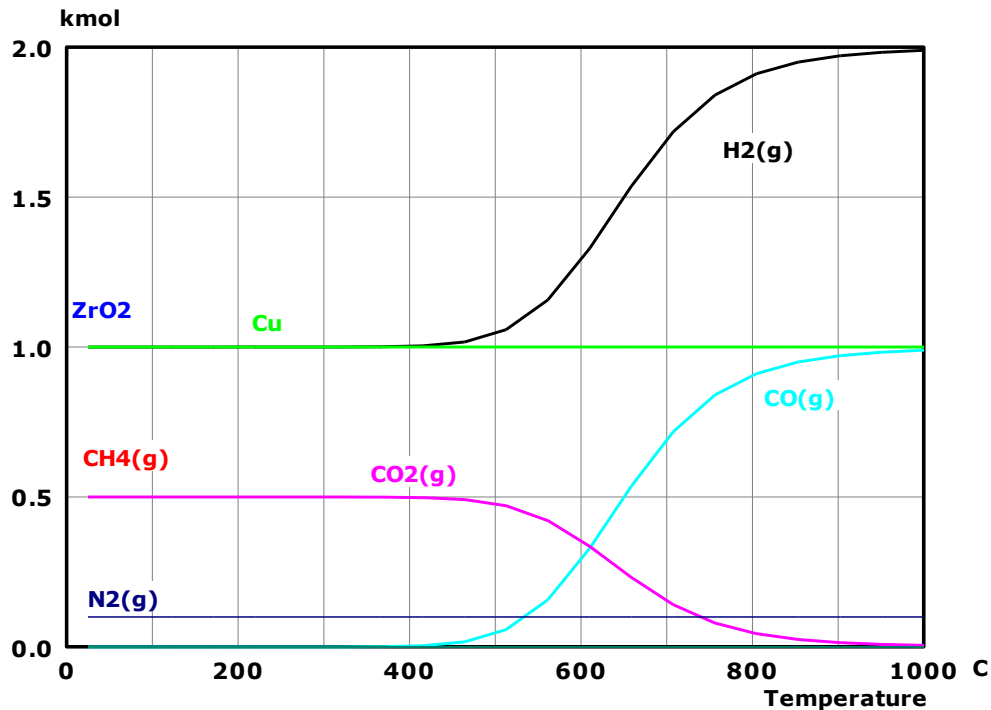
Por otra parte en la gráfica 3 se puede observar el análisis termodinámico del CuO + ZrO₂ con el CH₄ durante la reacción en equilibrio en un barrido de Temperatura de 0 a 1000 °C, en el cual podemos observar que el óxido de cobre es reducido a Cu metálico con el metano y la zirconia tiene un comportamiento inerte. La relación del H₂/CO es igual a 2 formando así el gas de síntesis, mas sin embargo la formación del CO₂ a 700 °C genera una relación entre el CO/CO₂ igual a 5, esto implicaría añadirle un paso de purificación al gas de síntesis, lo cual podría encarecer el proceso.

Reacción Cu + ZrO₂ con vapor de agua:



El ΔG nos indica que es una reacción endotérmica con vapor de agua para la oxidación del Cu lo que nos concluye que no es posible termodinámicamente volver a regenerar al Cu metálico a CuO y

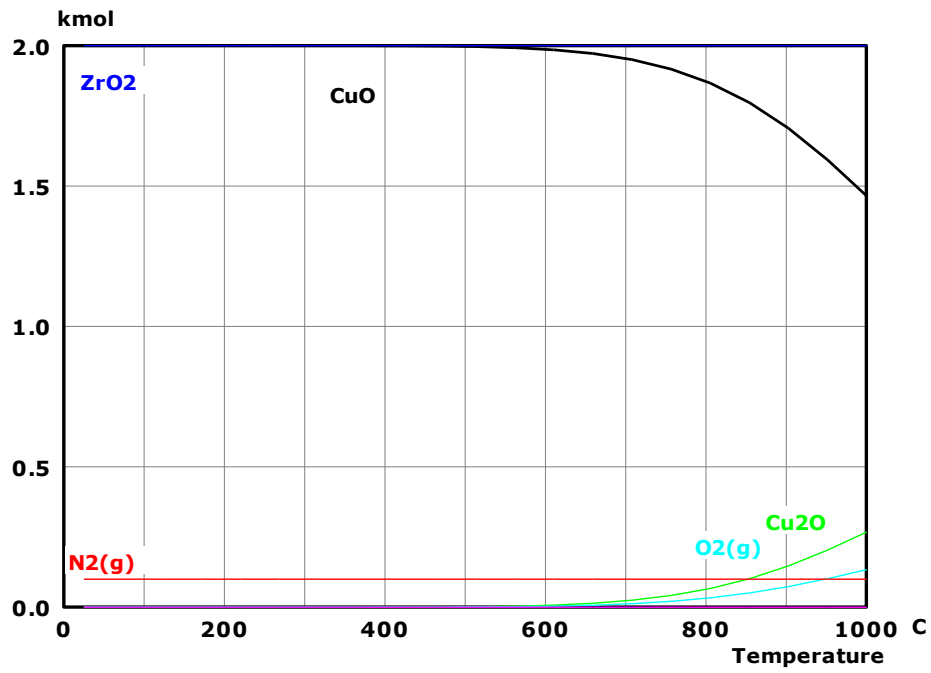
continuar con el siguiente ciclo. Mas sin embargo el Cu es posible ser regenerado con aire pero dentro de sus limitantes es que no es capaz de generar H₂ como subproducto de la oxidación y esto lo podemos observar en la grafica 4.



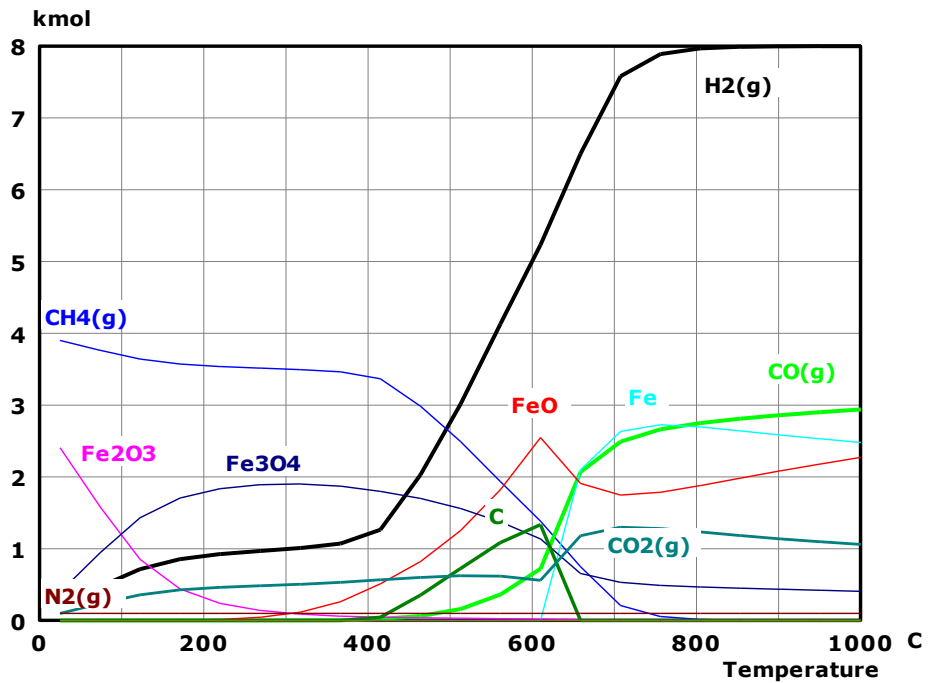
Grafica 3.- Reacción de Reducción del CuO y ZrO₃ con CH₄

Es evidente que la oxidación del cobre metálico a óxido de cobre no es completa a 700 °C debido a la formación del compuesto Cu₂O a lo cual solamente este puede ser a una temperatura de 600 °C.

Para esta reacción el análisis termodinámico sugiere una serie de fases a las cuales el Fe₂O₃ puede ser reducido con el metano siendo las más viables a FeO, Fe₂O₃ y Fe metálico, en cambio la relación de H₂/CO no es 2:1 si no de 3 y esto es provocado por la formación del CO₂ la cual tiene una relación de H₂/CO₂ de 5.8, la formación del CO₂ es debido a que una parte del Fe₂O₃ se va a Fe metálico lo cual es característico de una reducción completa del material, sin embargo no se da completamente como lo muestra la grafica 5. Por otra parte a 700 °C la formación de Carbón a partir del metano es transformado a CO₂ lo cual evita el envenenamiento del material por deposición de carbón en la superficie.

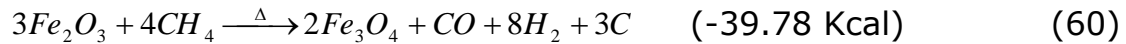


Grafica 4.- Reacción de Oxidación del Cu y ZrO_3 con O_2



Grafica 5.- Reacción de Reducción del Fe_2O_3 con CH_4

Reacción de Fe_2O_3 con Metano:

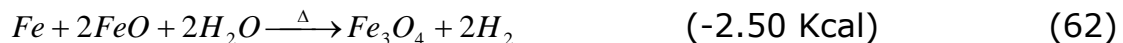


Reacción de FeO con vapor de agua:

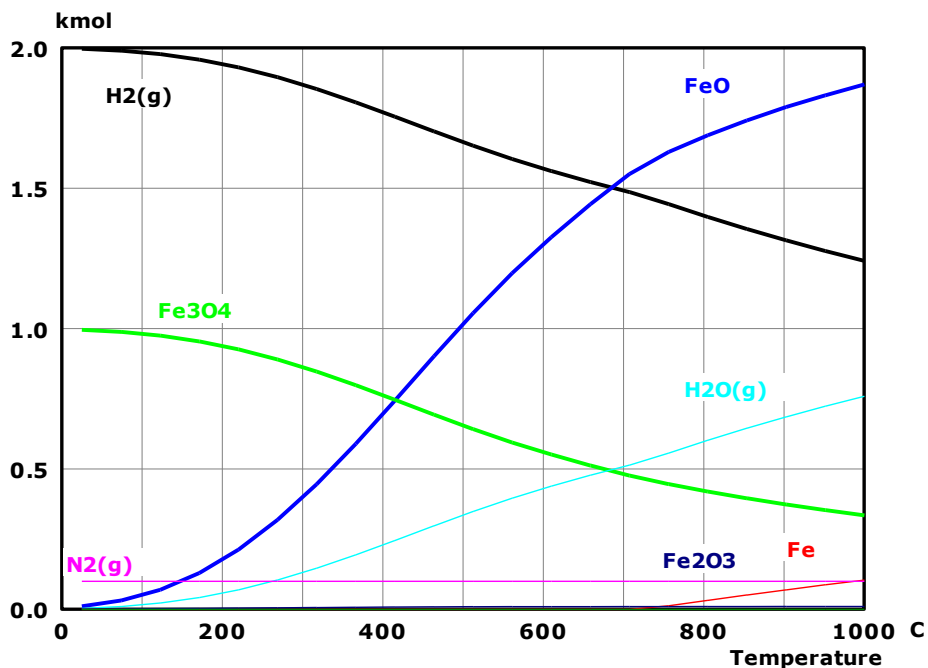


Como podemos observar el ΔG el cual es 12.73 Kcal lo cual nos indica que es una reacción endotérmica y que termodinámica no es posible llevar a cabo la reacción para regenerar a Fe_2O_3 .

Por otra parte el análisis nos indica que es posible llevar a cabo la oxidación del hierro al Fe_3O_4 el cual tiene un ΔG igual a -2.50 Kcal que indica ser una reacción exotérmica y termodinámicamente posible como se aprecia en la siguiente reacción:



En la gráfica 6 observamos como se llevaría a cabo la oxidación del hierro a Fe_3O_4 produciendo H_2 en este ciclo generando 1.5 Kcal.



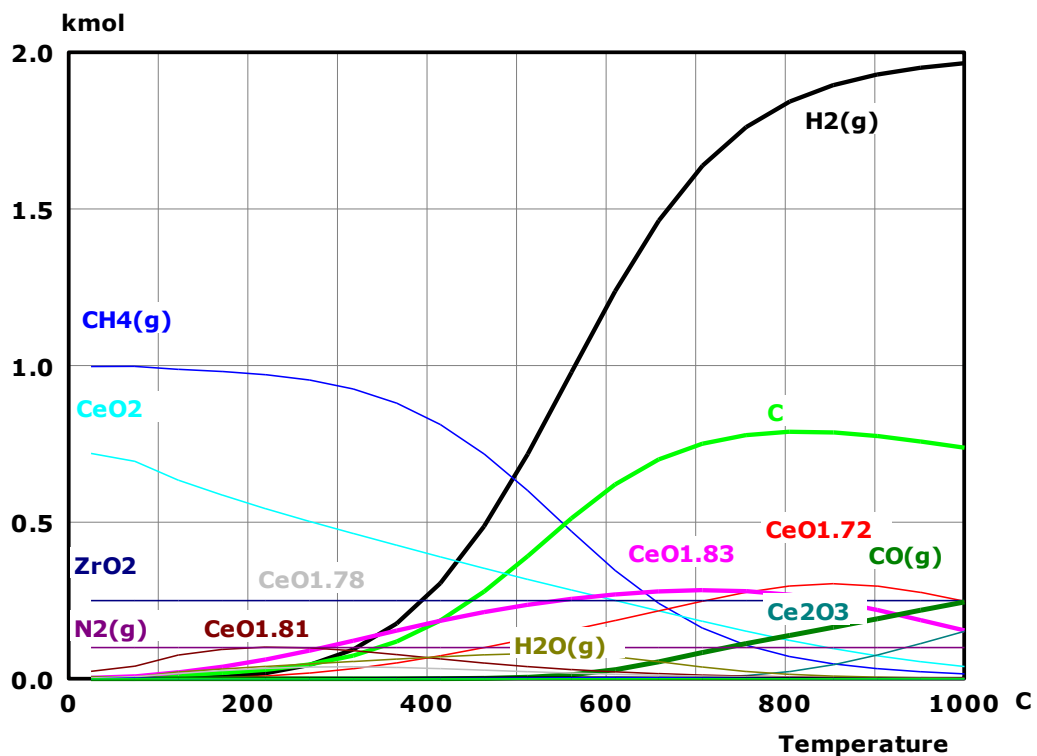
Gráfica 6.- Reacción de Oxidación a Fe_3O_4 con vapor de agua

También la grafica muestra que no todo el Fe es llevado a Fe_3O_4 si no que solamente 0.5 Kcal son producidas de dicho material y el resto 1.5 Kcal permanece como FeO .

Reacción de $\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{0.25}$ con Metano:

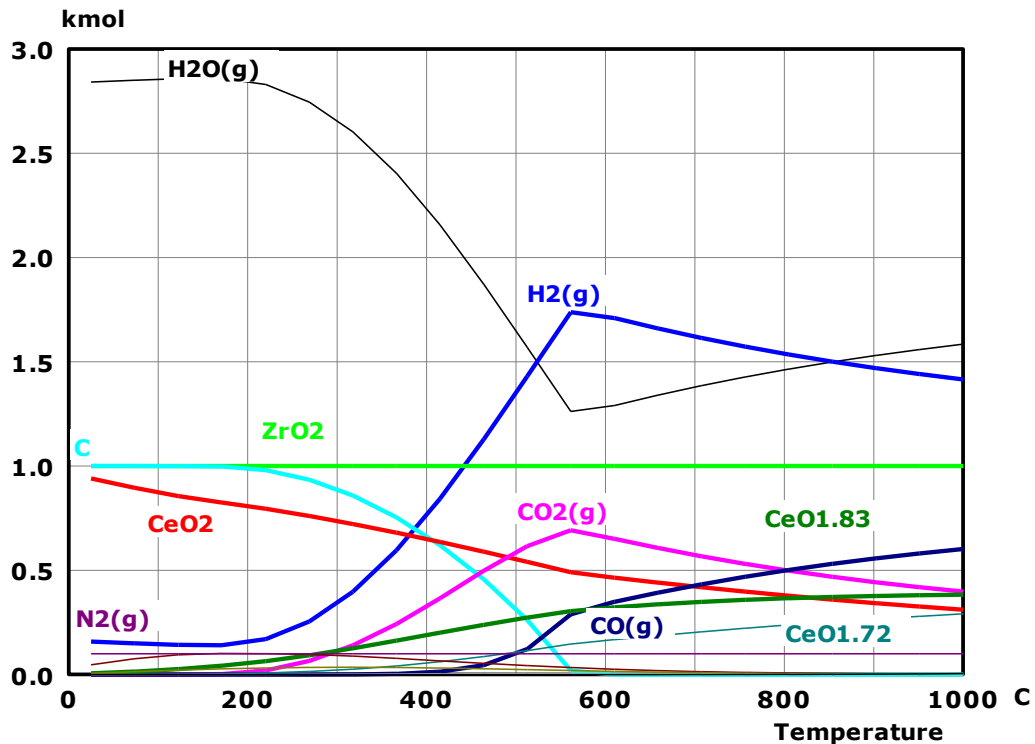
Como se menciona anteriormente la base de datos del HCS ver 5.0 no contiene la información del $\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{0.25}$ por lo que solamente se presentan los gráficos Redox con la curva del análisis termodinámico.

En la grafica 7 se presenta la reducción del $\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{0.25}$ con metano el cual se observa que a $700\text{ }^\circ\text{C}$ la fase reducida predominante es la de $\text{CeO}_{1.83}$ así como la formación de alto contenido de carbón (0.75Kcal) sin embargo la formación del hidrogeno se da a 1.55 Kcal pero la formación del gas de síntesis no se genera debido al alto contenido de carbón también como podemos observar no hay formación del CO_2 .



Grafica 7.- Reacción de reducción del $\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{0.25}$ con CH_4

Reacción de $\text{CeO}_{1.83}$ con vapor de agua:



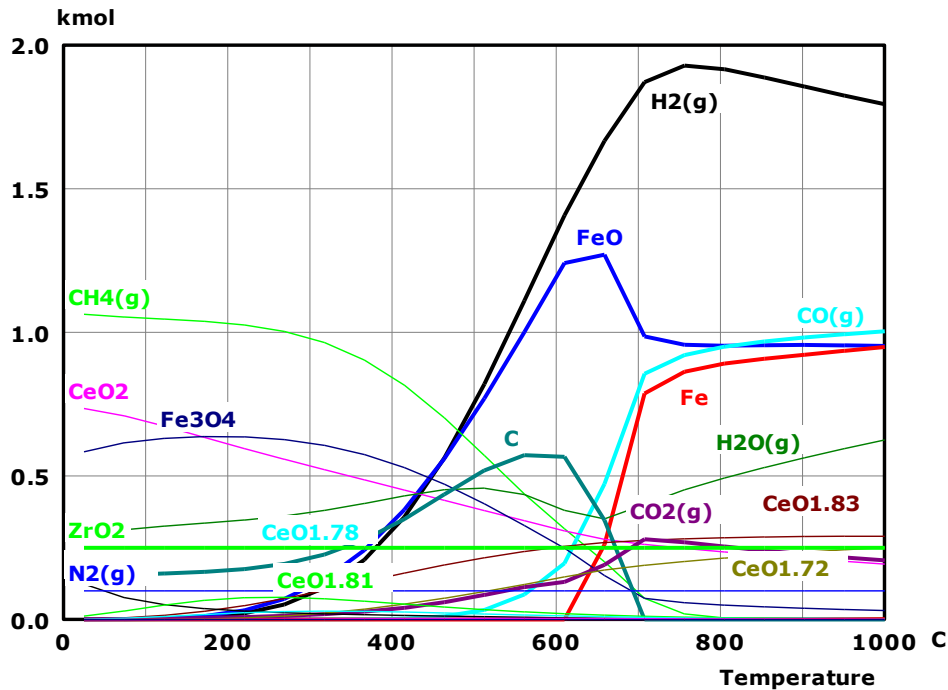
Grafica 8.- Reacción de Oxidación del $\text{CeO}_{1.83}$ con H_2O

En la grafica 8 tenemos la regeneración de $\text{CeO}_{1.83}$ con vapor de agua a lo que se observa que a la temperatura de 700 °C el carbón es completamente transformado a CO y CO_2 , la oxidación del cerio se da a CeO_2 y una parte del $\text{CeO}_{1.83}$ se queda sin oxidar, mas sin embargo hay generación de H_2 de 1.60 Kcal lo que hace una mezcla con CO de 3:1.

Reacción de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con CH_4 :

La relación molar entre el Fe_2O_3 y el $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ es 1:1, en la grafica 9 podemos observar que la formación del gas de síntesis esta dada en una relación de 2.2:1 y esta relación es influenciada por la presencia de la formación de CO_2 , la reducción del oxido de fierro es principalmente a FeO y considerando las oxidaciones del $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ en sus principales estados de oxidación del cerio.

A lo que podemos asumir que de acuerdo al análisis termodinámico es posible obtener el gas de síntesis al reducir el material de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con metano.



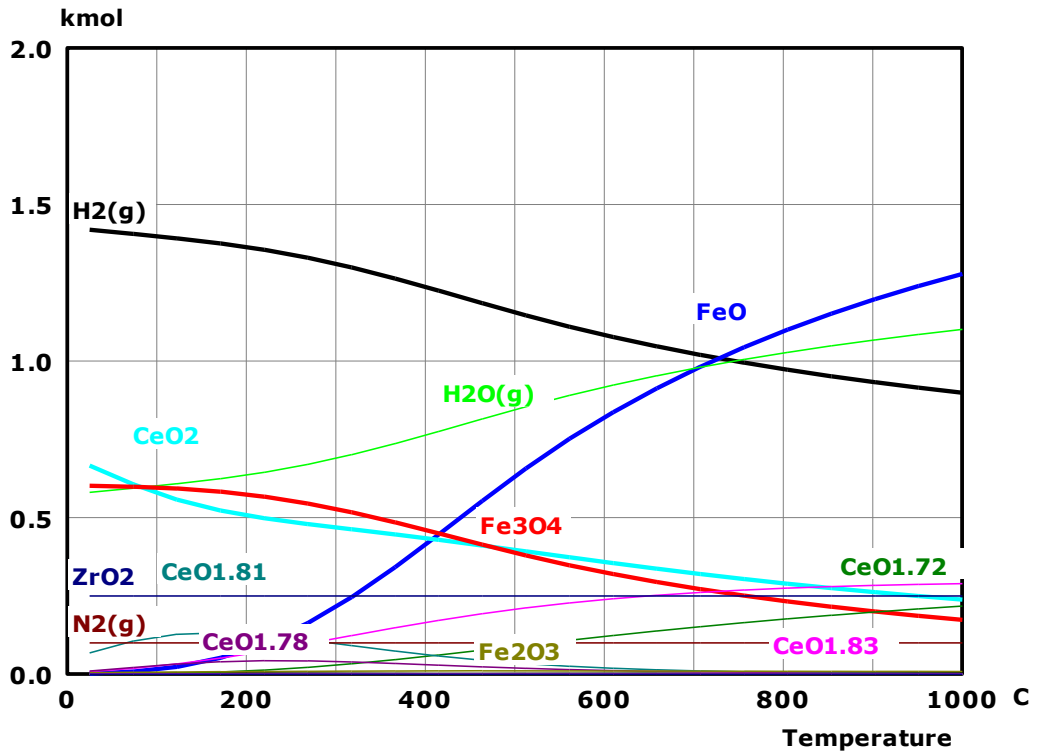
Gráfica 9.- Reacción de Reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con CH_4

Considerando las fases que se producen en la oxidación del metano se toman de partida para recrear el análisis de la oxidación de las especies presentes con vapor de agua, la cual esta representada en la grafica 10.

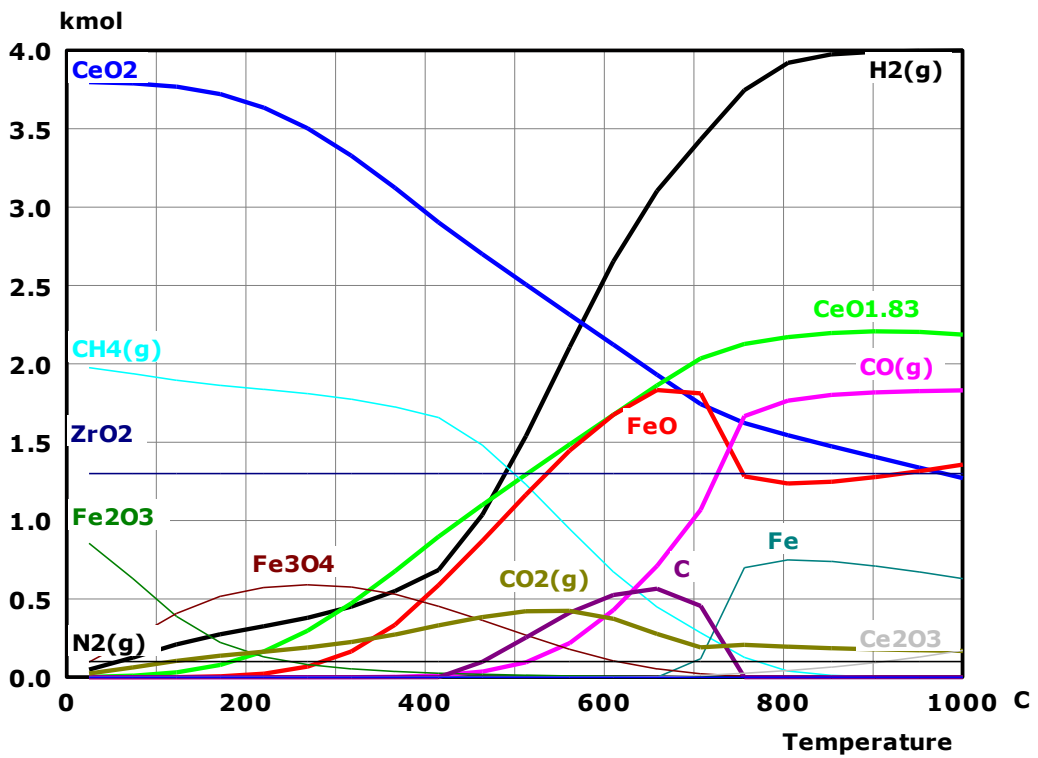
La generación de hidrogeno puro a 700 °C es posible en el ciclo de la oxidación y esto se debe principalmente a la ausencia de la depositación del carbón en la superficie, el fierro solamente es oxidado a Fe_3O_4 ya que termodinámicamente no es posible regenerarlo a Fe_2O_3 . el $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ es vuelto a regenerarse mas sin embargo quedan fases de Ce O_{1-x} sin regenerar en menor cantidad.

Reacción de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con CH_4 :

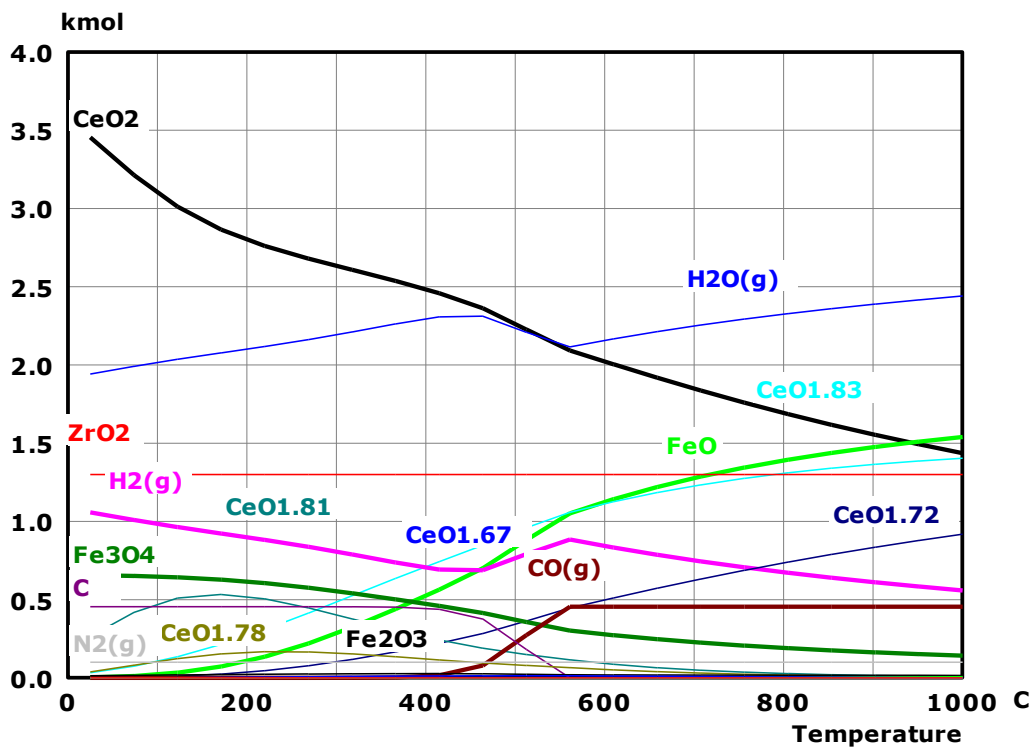
En la grafica 11 observamos los productos que se forman de acuerdo al análisis termodinámico al ser reducido el $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con CH_4 son H_2 , CO , FeO , $\text{CeO}_{1.83}$, CeO_2 y C a 700 °C la relación que se forma entre el H_2/CO es igual a 3.2. Lo cual nos indica que es posible producir el gas de síntesis. Con los valores de los productos resultantes podemos calcular la oxidación del material al cual se podrían obtener en este ciclo. En la grafica 12 podemos apreciar la re-oxidación del material a 700 °C la cual forma $\text{H}_2 + \text{CO}$ en una relación de 1.64 la cual se le puede atribuir a la presencia del Carbón depositado en la superficie.



Grafica 10.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con vapor de agua



Grafica 11.- Reacción de Reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con CH_4



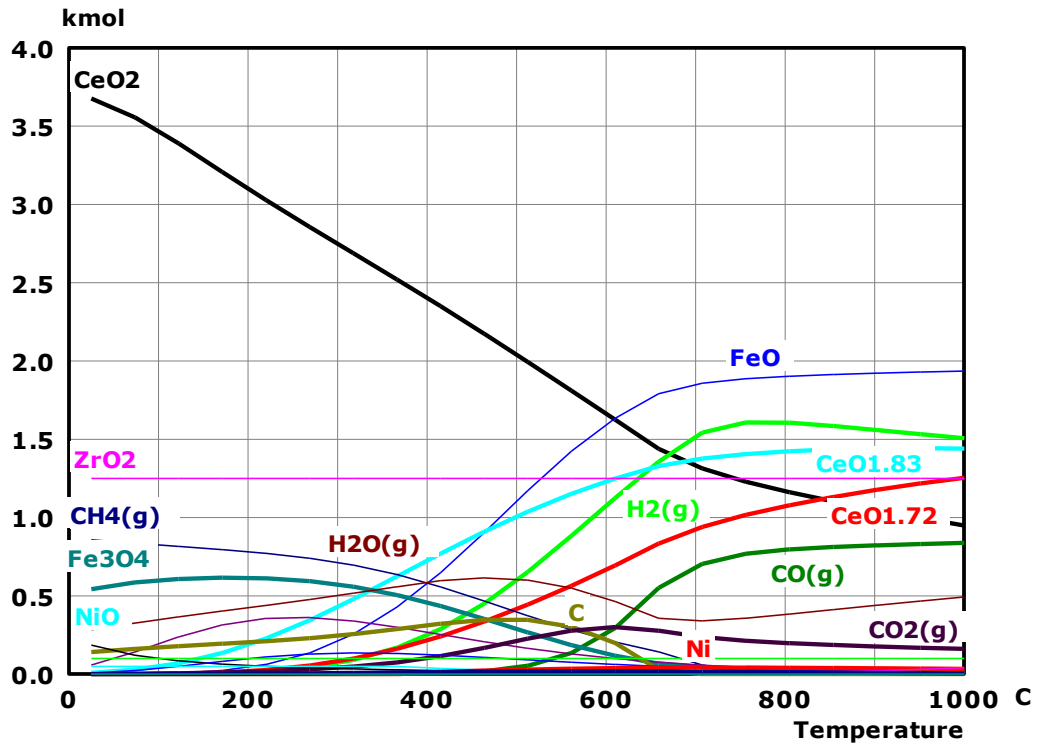
Gráfica 12.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3-5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con vapor de agua

Por otra parte tenemos la re-generación del material $\text{Fe}_3\text{O}_4-5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ y en la grafica también se aprecia las fases parciales del Cerio que fueron re-oxidadas en su totalidad.

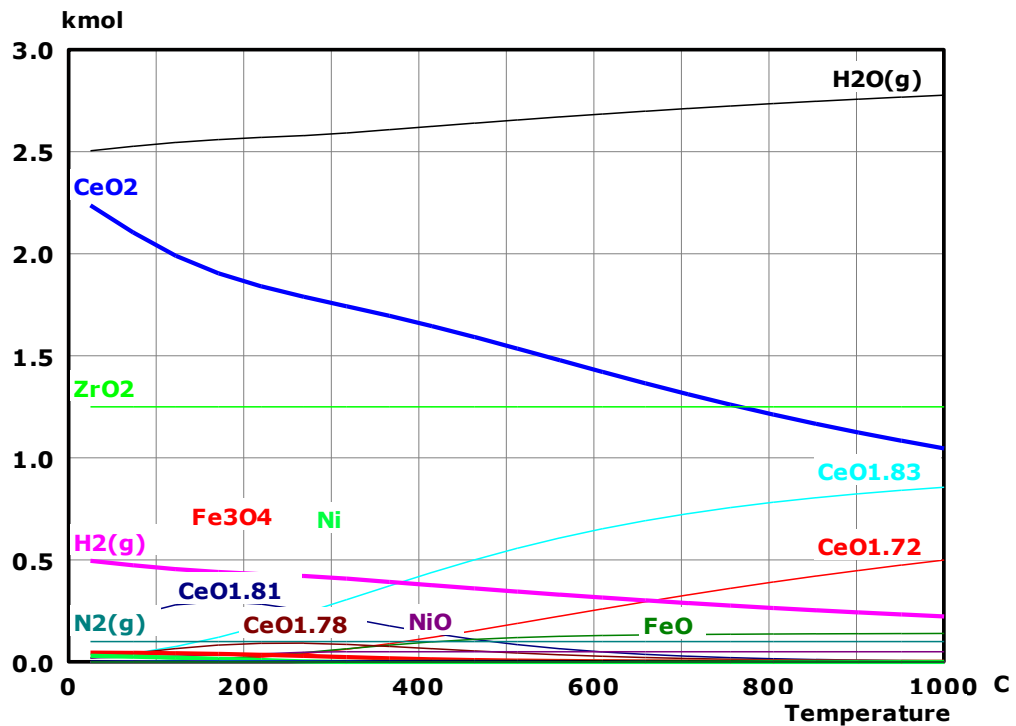
Reacción de $\text{Fe}_2\text{O}_3-5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2-0.05\text{Ni}$ con CH_4 :

La relación entre H_2/CO es igual a 2.2 para esta muestra, la fase a la que se reduce el Fe_2O_3 es principalmente a FeO , el material de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ se reduce principalmente a $\text{CeO}_{1.83}$ y $\text{CeO}_{1.72}$ por otra parte la zirconia no sufre cambio alguno. También se puede observar que el carbón depositado es transformado completamente a formar CO_2 . El análisis termodinámico nos indica que a $700\text{ }^\circ\text{C}$ es posible formar el gas de síntesis a partir de $\text{Fe}_2\text{O}_3-5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2-0.05\text{Ni}$ para la oxidación del metano como se muestra en la grafica 13.

El ciclo de oxidación del material reducido fue calculado a partir de los datos que presenta la grafica 13 la cual da los resultados correspondientes al análisis termodinámico y presentados en la grafica 14



Grafica 13.- Reacción de Reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-}0.05\text{Ni}$ con CH_4



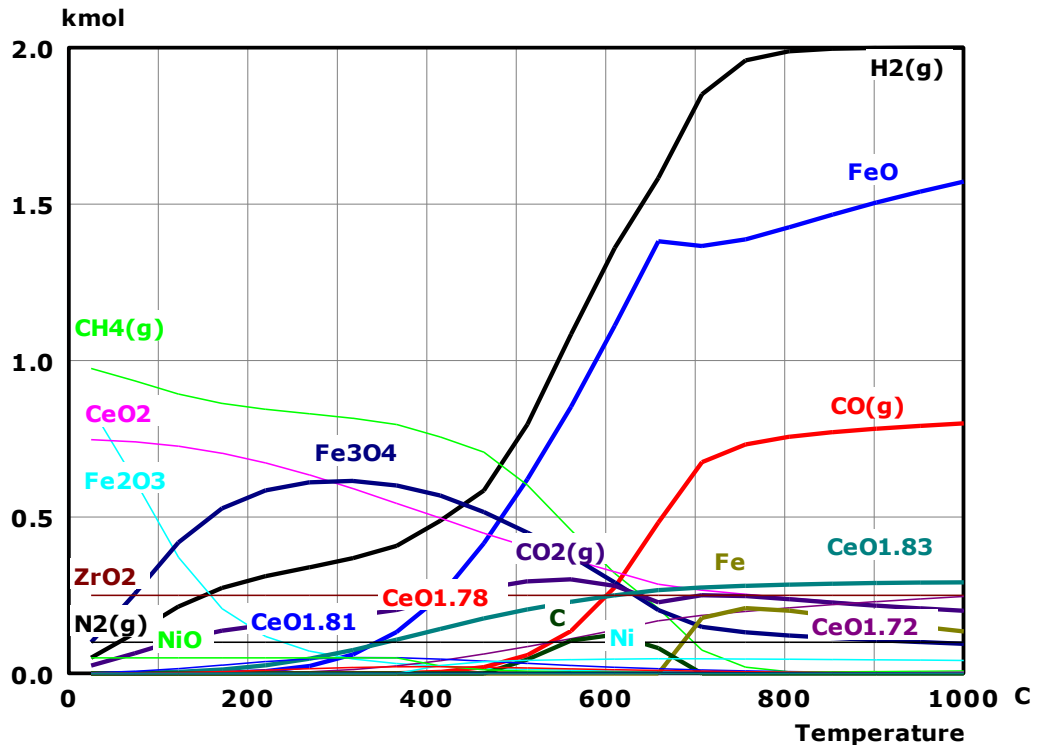
Grafica 14.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-}0.05\text{Ni}$ con vapor de agua.

Como podemos observar la formación de H₂ es evidente en el ciclo de oxidación así como la re-oxidación de la fase original pero con la variante de que el Fe₂O₃ no vuelve a ser formado a su fase original ya que termodinámicamente no es posible y solo es posible ser oxidado a Fe₃O₄.

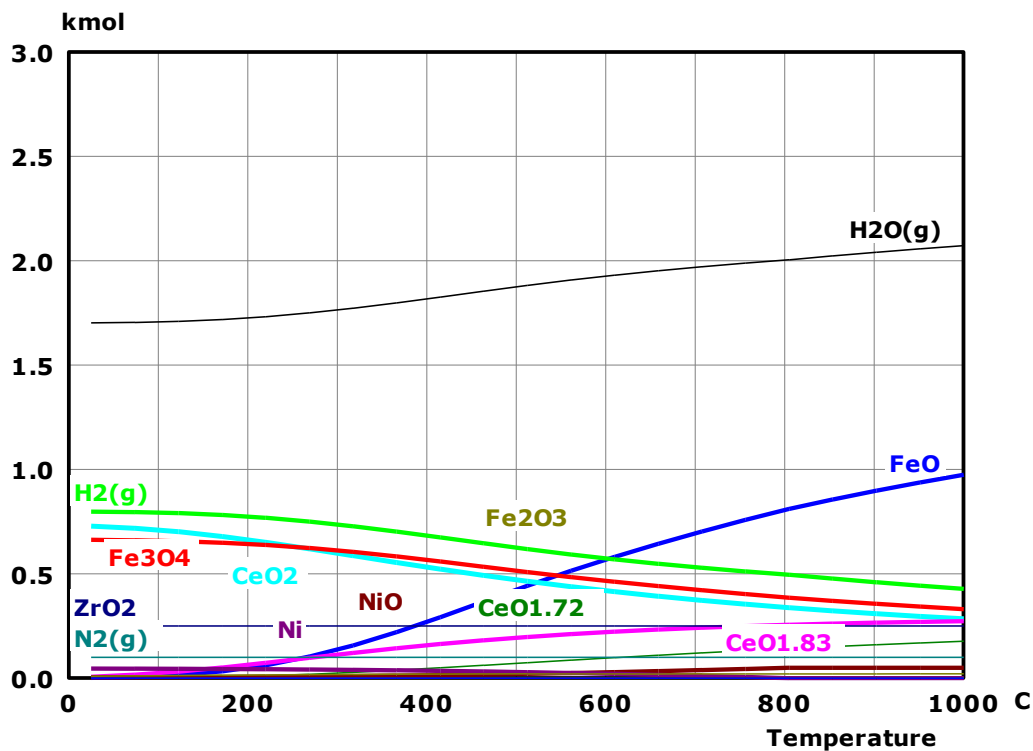
Reacción de Fe₂O₃- Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-0.05Ni con CH₄:

En la figura 15 podemos observar las posibles fases que se generan a partir de la reducción con metano del FCZNi0.05 como productos donde tenemos el gas de síntesis en una relación de H₂/CO igual a 2.72, también observamos la reducción del Fe₂O₃ a Fe y FeO principalmente, al tener una reducción del metal a hierro metálico tenemos la formación de CO₂, por otra parte la reducción de Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ en la cual se aprecian las fases a las cuales es reducido el material en CeO_{1.83} y CeO_{1.72}, el Oxido de Níquel queda en fase metálica, el carbón a 700 °C es despreciable lo que nos indica que a esta temperatura no hay depositación de carbón en la superficie.

Por otra parte se toman los valores de los productos para ser utilizados en la re-oxidación del material en el HSC.



Grafica 15.- Reacción de Reducción del Fe₂O₃-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-0.05Ni con CH₄

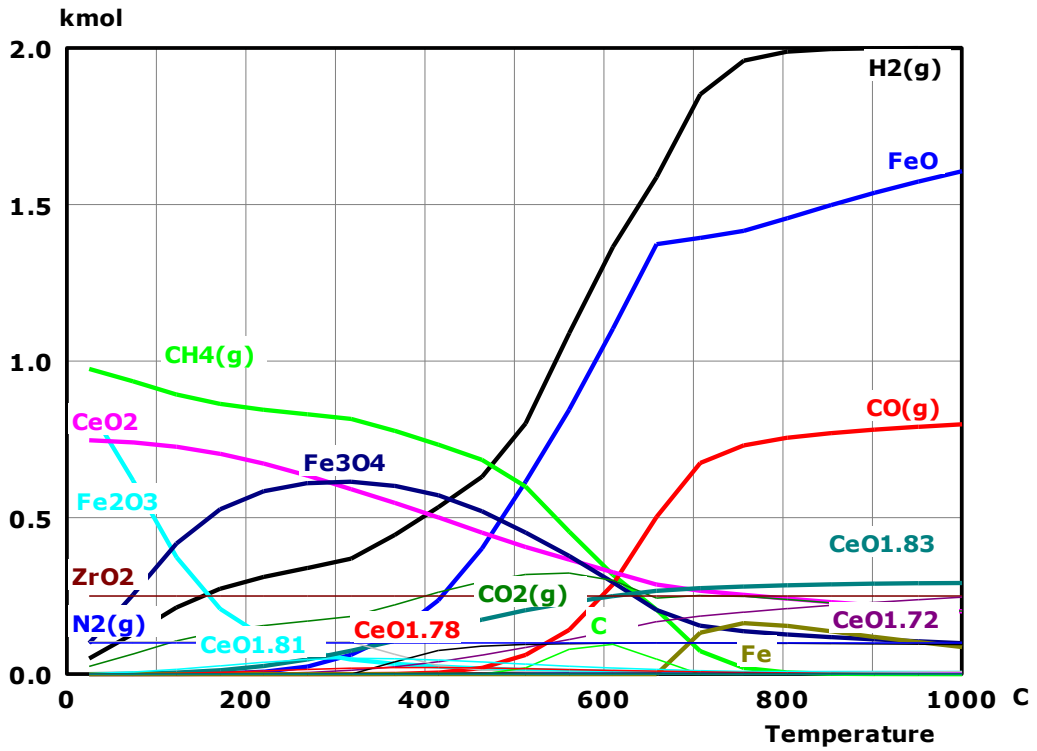


Grafica 16.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-0.05Ni}$ con Vapor de Agua

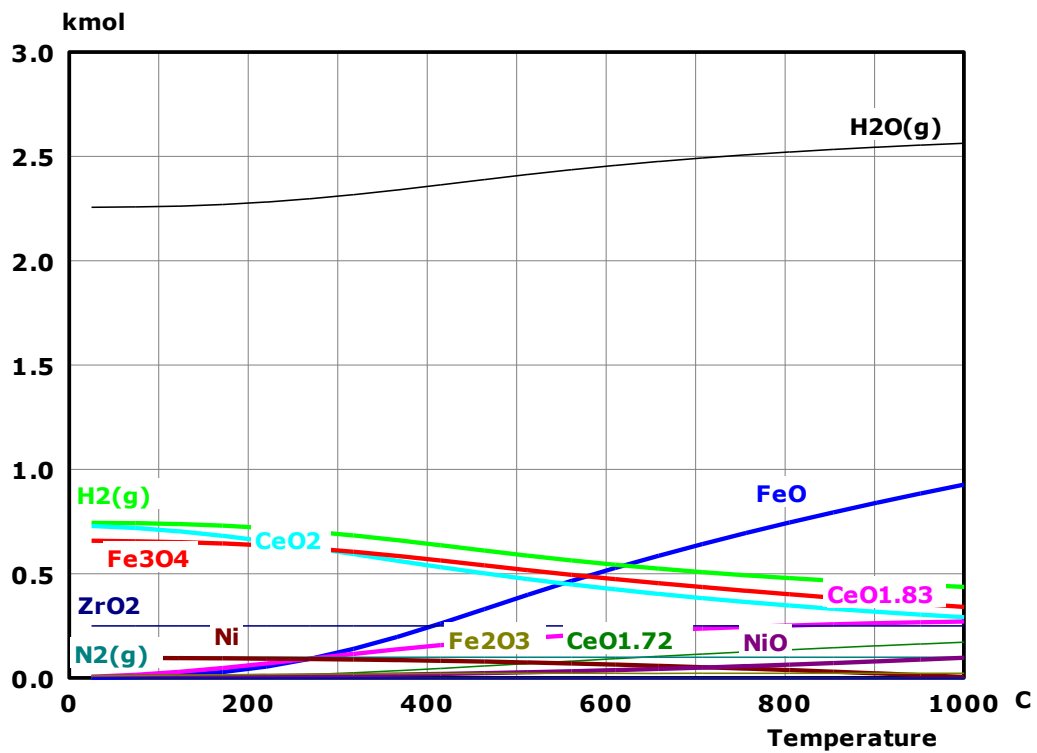
En la grafica 16 se observa la oxidación del material $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-0.05Ni}$ la cual se aprecia que hay generación de H_2 así como la oxidación del Fe a Fe_3O_4 quedando en mayor cantidad el FeO , las fases de cerio se re-oxidaron a CeO_2 , $\text{CeO}_{1.83}$ y $\text{CeO}_{1.72}$; el níquel quedo una parte en forma metálica y la mayor parte de este fue re-oxidado a NiO por lo que el análisis termodinámico nos indica que es posible generar un segundo ciclo redox.

Reacción de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-2\%Ni}$ con CH_4 :

En las graficas 17 y 18 se muestran la reducción del material con metano y la oxidación respectivamente las cuales son prácticamente iguales a las graficas 15 y 16 y esto es atribuible a que el efecto del Ni por el método de síntesis empleado en cada material el HSC no puede definir en la estructura de la muestra el efecto del Ni al determinar el análisis termodinámico.



Grafica 17.- Reacción de reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-2\%Ni}$ con CH_4



Grafica 18.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-2\%Ni}$ con Vapor de Agua

VI.- Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos que aquí se presentan de la presente tesis sustentan la base que justifica los resultados que sustentan esta tesis.

6.1.- Rayos X

En la Figura 12 se presentan los patrones de difracción de cada uno de los materiales en la Figura 12a) 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 12b) el patrón de difracción de la muestra CZ 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 que la ZrO_2 presente en esta muestra ha penetrado en la red cristalina del CeO_2 . El patrón de difracción 12c) correspondiente a la muestra FCZ 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 12d) de la muestra F5CZ presenta de forma similar al patrón de difracción de CZ el cual es asociada a que la muestra contiene 5 veces en cantidad molar de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ al igual que la muestra de FCZ no presenta ninguna fase mixta asociada entre el Fe con respecto al CZ, en la misma figura el patrón de difracción de la muestra 12e) correspondiente a F5CZ0.05Ni presenta de forma similar las fases que la muestra de F5CZ mas sin embargo no encuentra ninguna señal que pueda ser asociada de la presencia del compuesto de Ni y esto puede deberse a la pequeña cantidad agregada a la muestra la cual no es suficiente para poder ser detectada por rayos X. La muestra FCZ0.05Ni la cual esta representada en la figura 12f) tiene señales similares a la muestra FCZ donde el oxido de níquel no esta presente debido a que la poca cantidad agregada a la muestra no es suficiente para ser detectada por rayos X. Finalmente, en la misma figura el patrón de difracción de la muestra FeCZ2Ni en la Figura 12g) presenta de forma similar los patrones de difracción correspondientes a la hematita y a la solución sólida de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$. Sin embargo ninguna señal puede ser asociada a la presencia de compuestos de Ni. Esto puede deberse a la pequeña cantidad agregada a esta muestra que no es suficiente para ser detectada por rayos X.

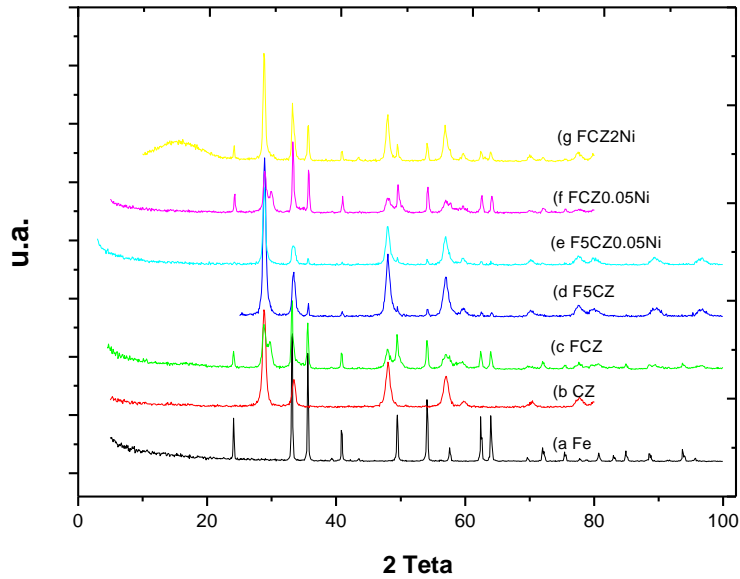


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) Fe b) CZ, c) FCZ, d) F5CZ, e) F5CZ0.05Ni, f) FCZ0.05Ni y g) FCZNi2%.

6.2.- Área BET

En la Tabla 4 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 4, las muestras que contienen Ni presentan tamaño de cristal relativamente mayor a las muestra sin níquel, mas sin embargo la muestra F5CZ presenta mayor tamaño de cristal que las muestras FCZ y CZ a lo que puede asociarse que contiene 5 veces mas de CZ evitando así la sinterización del material al ser expuesto al tratamiento térmico. A lo que podemos asumimos que hay mayor disponibilidad del material CZ en estas muestras evitando en cierto grado la sinterización del material. Los materiales sin níquel presentan menor área superficial que los que si la contienen níquel debido a que el NiO se encuentra dentro de la red 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 FCZNi2% donde la adición del níquel fue por impregnación incipiente donde el níquel se encuentra superficialmente sobre el material. Los resultados de la muestra Fe que se reportan en la Tabla 4 no mantienen la tendencia tanto en el área BET como en el tamaño de cristal y esto es atribuible a la síntesis del oxido de hierro el cual

sufre una mayor sinterización debido a la naturaleza del material al ser tratado térmicamente.

Muestra	BET (m ² /g)	Dp (nm)
ZrO ₂	2.00	n.a.
Fe	0.13	43.74
CZ	3.19	14.43
FCZ	3.88	13.98
F5CZ	3.35	17.32
F5CZ0.05Ni	5.30	21.65
FCZ0.05Ni	8.17	21.88
FCZNi2%	1.75	21.64

Tabla 4. Áreas BET y tamaño de cristal para los materiales en estudio

6.3.- Morfología (SEM)

En la Figura 13 se muestran las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras Fe₂O₃, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, FCZ, F5CZ, FCZ0.05Ni, F5CZ0.05Ni y FCZNi2%.

La morfología de las muestras Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, F5CZ y F5CZ0.05Ni presentan la forma del tipo de solución sólida, ya que la presencia del material Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ se encuentra 5 veces mas presente que el Fe₂O₃, mas sin embargo como se puede observar los materiales que se encuentran 1:1 de Fe₂O₃ con respecto a Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ presentan una morfología combinada de ambos materiales.

En cuanto al tamaño de las partículas es mayor a las 15 micras y esta constituida por regiones de nula porosidad en los materiales sintetizados.

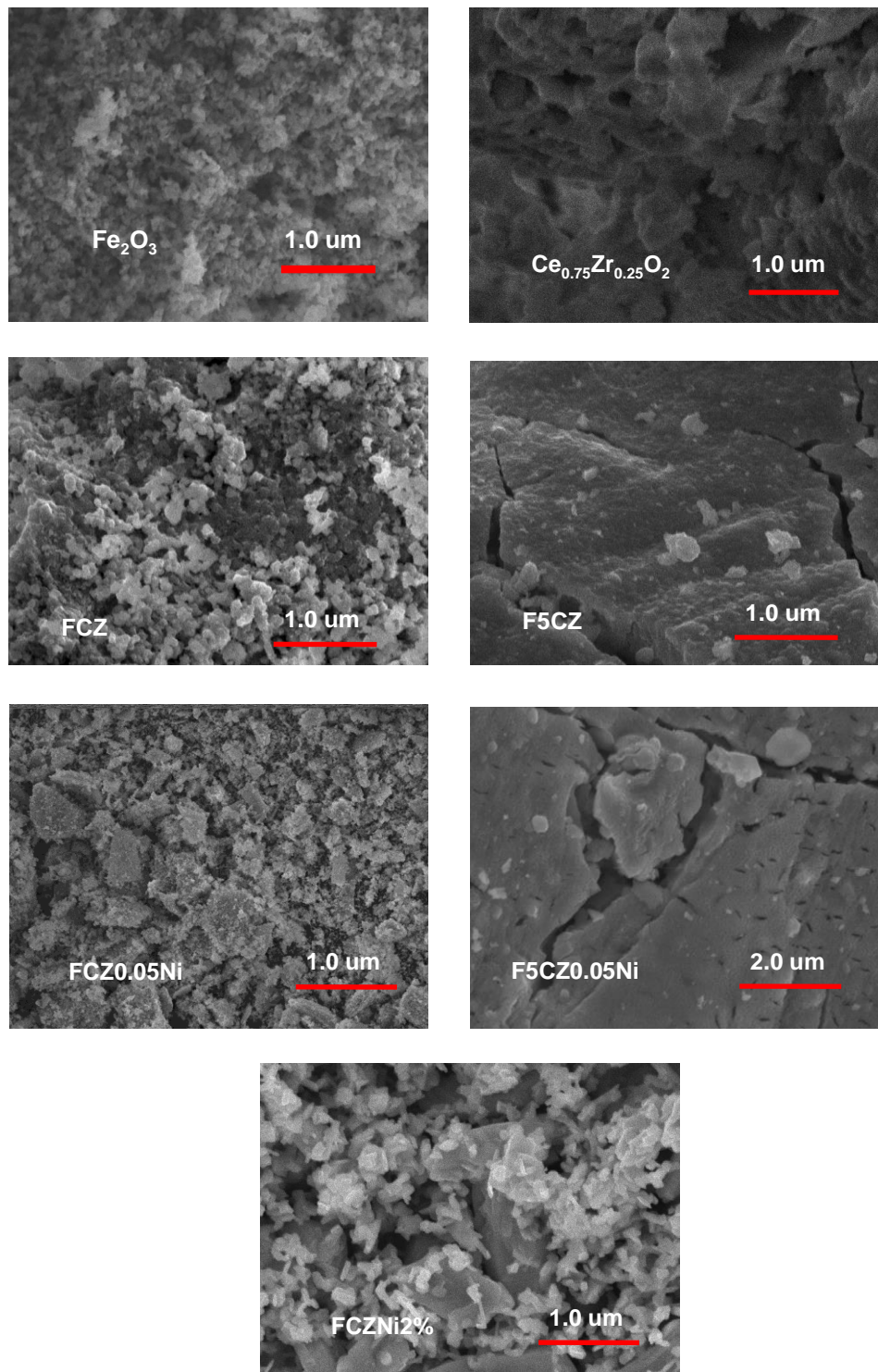


Figura 13.- Micrográficas SEM de las muestras Fe_2O_3 , $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, FCZ, F5CZ, FCZ0.05Ni, F5CZ0.05Ni y FCZNi2%.

6.4.- Análisis Termogavimétrico (TGA)

Para fines de evaluar la estabilidad térmica y constatar el comportamiento del material a través de ciclos de reducción-oxidación con metano y vapor de agua respectivamente a una temperatura de 700°C con un flujo de 100 ml/min (CH₄/N₂-H₂O/N₂), todas las muestras se sometieron a un ciclo redox previo con H₂ el cual se le llamo ciclo de inducción, cada uno de los materiales fueron sometidos a 3 ciclos redox respectivamente, siendo estos evaluados por medio de análisis termogavimétrico (TGA).

En la grafica 14 se presenta los TGA de las muestras de Fe₂O₃ y Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ donde podemos apreciar en los 3 ciclos redox del Fe₂O₃ se observa una perdida gradual del peso conforme el numero de ciclos aumenta siendo estos 5.5, 4.4 y 4.1 %. Esto puede atribuirse a una posible sinterización del material debida a la exposición combinada de alta temperatura y vapor de agua como lo reporta Galvita y Sundmacher [2005]. La tendencia a la estabilidad del material se podrá observar después del cuarto o quinto ciclo redox lo cual es reportado en por R. Sime et al., [2003] el cual reporta que los cambios de temperatura son debidos a los cambios provocados por las reacciones endotérmicas en el primer paso y las reacciones exotérmicas en el segundo paso ocasionando un efecto negativo en la eficiencia. Siendo esto atribuible a que no hay un balance entre la masa del oxígeno transferido a y desde el material, obteniendo la eficiencia real después de que el balance de masa a ocurrido. Lo cual toma varios ciclos para que el proceso sea estabilizado.

Sin embargo observamos un efecto contrario en el Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ el cual es estable desde el primer ciclo redox obteniendo una perdida de peso de 1.4% durante los 3 ciclos, el cual es debido a su capacidad de almacenar y liberar oxígeno como lo menciona A. Martínez et al., (2000) lo cual se atribuye a la particular habilidad del CeO₂ interacción y rápida reducción/oxidación de los ciclos de acuerdo a la reacción $CeO_2 \xrightarrow{\Delta} CeO_{2-x} + (x/2)O_2$ en la cual este componente interactúa con la reducción o la oxidación de los componentes presentes.

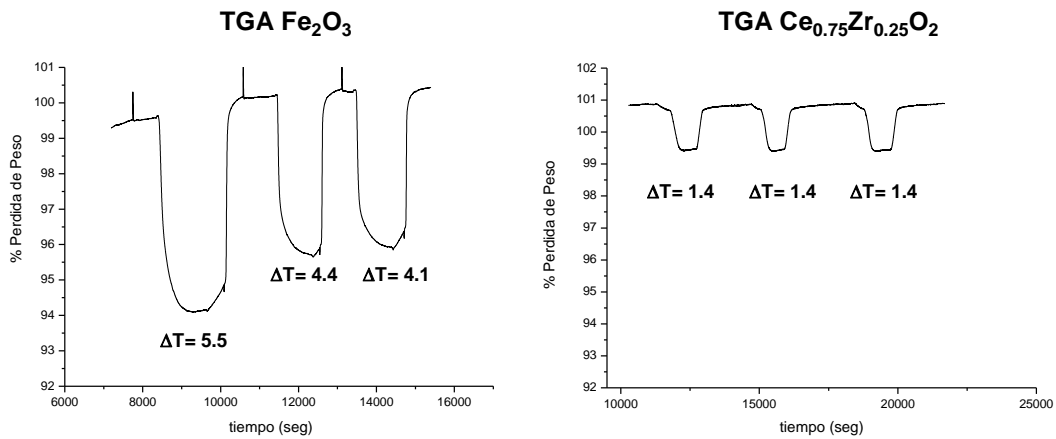


Figura 14.- TGA de las muestras de Fe₂O₃ y CZ

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.

En la figura 15 se presentan los TGA de las muestras FCZ y F5CZ en las que se puede observar la estabilidad térmica en los materiales a través de los 3 ciclos redox, la pérdida de peso para el FCZ de 1.4% y para el F5CZ de 2.0%. El fenómeno que podemos observar en estos materiales es como se explico anteriormente el cual presenta el efecto entre un material con alta capacidad de oxígeno del Fe₂O₃ al interactuar con el Ce_{0.75}O_{0.25}O₂ el cual tiene una alta capacidad de almacenamiento del oxígeno permitiendo al material de no presentar sinterización a causa de la exposición térmica a alta temperatura.

El incremento del peso entre el FCZ y el F5CZ se atribuye a la concentración del Ce_{0.75}O_{0.25}O₂ el cual es de 5 veces más que el existente en el FCZ.

Sin embargo otro efecto que influye en el material para oxidar al metano es la adición del Níquel el cual tiene un efecto positivo como se muestra en la figura 16 aumentando de un 56.8% con respecto al F5CZ y un 29% con respecto al FCZ, lo cual es atribuible al efecto catalítico del níquel.

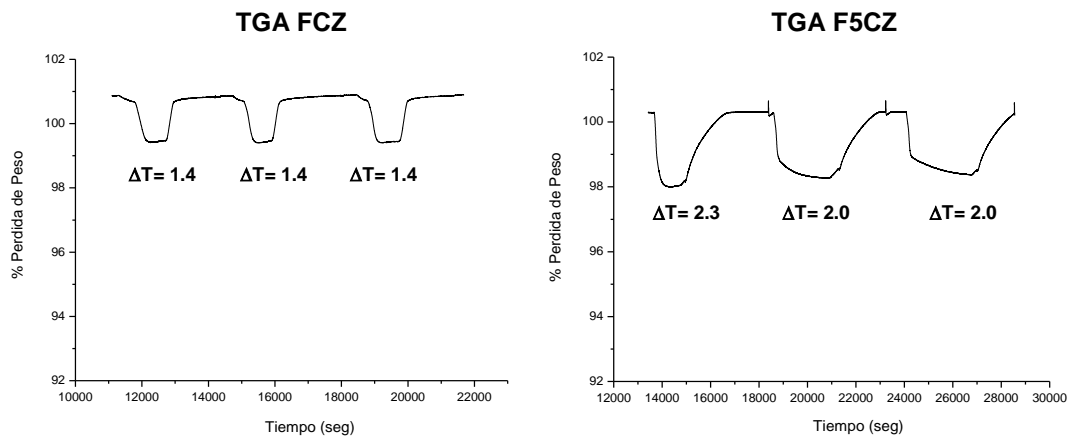


Figura 15.- TGA de las muestras de FCZ y F5CZ

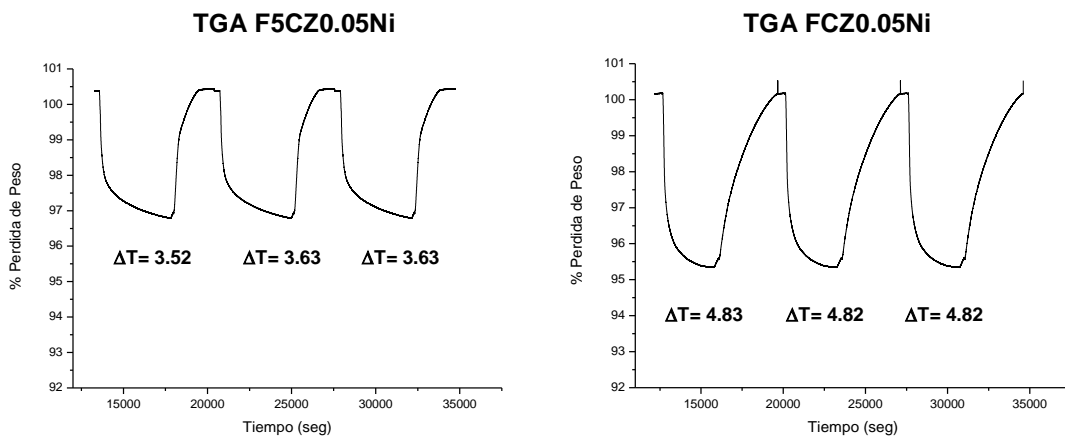


Figura 16.- TGA de las muestras de F5CZ0.05Ni y FCZ0.05Ni

Por otra parte se presenta en la figura 17 el TGA del material $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-Ni}2\%$ donde el níquel fue impregnado, la pérdida de peso con respecto a F5CZ0.05Ni es del 32% y de un 9.5% con respecto a FCZ0.05Ni.

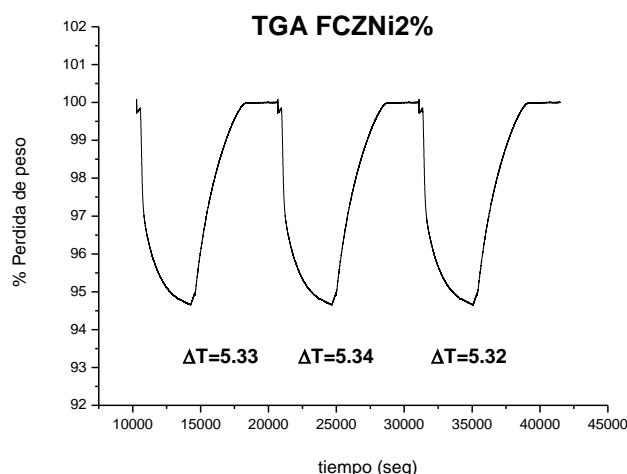


Figura 17.- TGA de la muestra de FCZNi2%

En lo reportado por Sitthiphong Pengpanich et al. [2004] concluye que el efecto del níquel preparado por el método de impregnación muestra una alta actividad catalítica para la oxidación del metano que la preparada por sol-gel debido a una mejor dispersión del metal Ni sobre el material de Ni/CeO_2 y $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ a lo que va de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico en cada uno de los materiales evaluados, donde observamos que el efecto del Ni por el método de impregnación es mayor su capacidad de pérdida de peso en la reacción de metano al 5% a 700°C que los materiales preparados con níquel en red.

Para fines de evaluar la conversión de los materiales se empleo el primer ciclo redox obtenido a partir de los datos de los materiales empleados en este trabajo en TGA. En cada uno de los materiales se indica el porcentaje de pérdida de peso de la capacidad de reducción máxima debido a la reducción con CH_4 .

De acuerdo con los resultados de la Tabla 5 la muestra Fe presenta la mas baja conversión lo cual se atribuye a la concentración del metano siendo este al 5% generando una baja disminución en la pérdida de peso al ser oxidado el metano. En contraste, la muestra CZ presenta una importante conversión durante el ciclo redox (45.63%) asumiendo la disponibilidad del oxígeno para oxidar al metano. Sin embargo, como se menciona anteriormente, la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno (2.48%) que posee este material es significativamente limitada comparada con la capacidad del Fe (30.06%).

Muestra	CR* (%)	Ciclo de Reducción (% Conv)
ZrO ₂	0	0
Fe ₂ O ₃	30.1	8.87
CZ	2.48	45.63
FCZ	16.25	16.00
F5CZ	18.72	34.22
F5CZ0.05Ni	7.13	52.73
FCZ0.05Ni	16.32	31.50
FCZNi2%	16.38	33.39

*Capacidad de Reducción Máxima

Tabla 5. Conversiones de los materiales en un ciclo redox obtenidas a partir de las pruebas de TGA.

La muestra FCZ 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 CZ.

La muestra F5CZ 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 FCZ. Este aumento se explica por el aumento de 5:1 veces de CZ con respecto a Fe, lo cual explica que la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno no se ve limitada a lo que en combinación con el Fe es capaz de aumentar la conversión del material mas del doble que el FCZ a lo que se confirma el efecto que ejerce el CZ con respecto al Fe de la disponibilidad del oxígeno para oxidar al metano.

Por otra parte los materiales F5CZ0.05Ni, FCZ0.05Ni y FCZNi2% los cuales contienen Ni es apreciable el incremento en la conversión siendo estas de 1.5, 2.0 y 2.1 respectivamente con respecto a FCZ y F5CZ. Este aumento se explica a la presencia del Ni en el material base (FeCZ) y el cual tiene presumiblemente un efecto catalítico hacia la reacción de oxidación del metano causando una disminución en la temperatura de reducción.

6.5 Evaluación de la reacción de Oxidación Parcial del Metano

El ciclo redox generado en cada muestra sirvió 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.

En la tabla 6 se presenta los resultados obtenidos de la evaluación de los gases a través de las curvas de calibración para su análisis el cual fue a través de un balance de materia en base carbón en unidades mol en el reactor de TGA. Los gases de salida del reactor de TGA los cuales fueron principalmente H_2 , CO y CH_4 , donde los resultados son representados como: Relación de H_2/CO , Selectividad a Oxidación Parcial y Selectividad a reacción Pirolisis.

La reacción de Oxidación Parcial del Metano (OPM) produce una relación teórica del H_2/CO igual a 2. Sin embargo, los resultados que aquí se presentan tienen una relación de hidrógeno con respecto a monóxido de carbón mayor a 2 en los materiales Fe_2O_3 , CZ, FCZ, F5CZ, F5CZ0.05Ni la cual se atribuye a la presencia de la reacción de la pirolisis del metano provocando una mayor cantidad de hidrogeno producido en los gases de salida.

Muestra	H_2 (mol)	CO (mol)	H_2/CO	% Selectividad a H_2 POX	% Selectividad a H_2 Pirólítico
ZrO ₂	1.50E-04	N/A	0.0	0.0	100.0
Fe ₂ O ₃	2.67E-04	3.13E-05	8.5	23.5	76.5
CeZr	1.64E-04	2.09E-05	7.8	25.5	74.5
FeCeZr	2.18E-04	1.78E-05	12.3	16.3	83.7
Fe5CeZr	1.40E-04	2.24E-05	6.3	31.9	68.1
Fe5CeZr0.05Ni	1.40E-04	6.91E-05	2.0	99.1	0.9
FeCeZr0.05Ni	7.70E-05	3.82E-05	2.0	99.2	0.8
FeCeZrNi2%	9.32E+05	4.63E-05	2.0	99.4	0.6

Tabla 6.- Resultados del balance de materia en base carbono de las muestras ZrO₂, Fe₂O₃, CZ, FCZ, F5CZ, F5CZ0.05Ni, FCZ0.05Ni y FCZNi2%.

Por otra parte los valores experimentales muestran una tendencia a incrementar la selectividad hacia H_2 POX cuando estos contienen Ni la cual puede ser asociada al efecto catalítico al llevarse a cabo la reacción en la superficie anclando el carbón 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 pirolisis promoviendo a su vez una disminución considerable en la depositación del carbón 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 7, nos indica que los materiales Fe₅CeZr, Fe₅CeZr0.05Ni, FeCeZr0.05Ni y FeCeZrNi2% 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.

Muestra	H ₂ (mol)	CO (mol)	H ₂ / CO	% Carbón Gasificado	% Carbón Remanente
ZrO ₂	2.29E-05	2.29E-05	1.0	30.4	69.6
Fe ₂ O ₃	9.36E-05	1.71E-05	5.5	16.8	83.2
CeZr	6.55E-05	3.05E-05	2.1	49.9	50.2
FeCeZr	1.06E-04	3.94E-05	2.7	43.1	56.9
Fe ₅ CeZr	1.10E-04	4.80E-05	2.3	100.0	0.0
Fe ₅ CeZr0.05Ni	1.01E-04	6.02E-07	167.8	100.0	0.0
FeCeZr0.05Ni	1.50E-04	3.12E-07	480.8	99.3	0.7
FeCeZrNi2%	1.40E-04	2.75E-07	509.1	100.0	0.0

Tabla 7. Valores de gasificación del Carbón en el ciclo de Oxidación para los materiales ZrO₂, Fe₂O₃, CZ, FCZ, F5CZ, F5CZ0.05Ni, FCZ0.05Ni y FCZNi2%.

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 et al., [2005], K. Otsuka et al., [1998] y DeSime et al., [2003] 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. Cho et al., [2005], A. Goguet et al., [2004] e Ishida M. et al., [1998], 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 observamos en la tabla 7 los resultados obtenidos durante la etapa de oxidación con vapor de agua presentan una relación a H₂/CO igual a 1 en la muestra de la ZrO₂ de 2.1, 2.3, 2.7 y 5.5 en CZ,

F5CZ, FCZ y Fe_2O_3 respectivamente siendo capaces de generar gas de síntesis en bajas concentraciones o cual se debe a que el Carbón depositado en la superficie del oxido metálico obstruye la difusión del vapor de agua al interior de la partícula del oxido metálico para lograr la producción de hidrogeno por oxidación de metal reducido.

Por otra parte, los materiales con Ni presentan una relación de H_2/CO mayores a 160 lo cual nos indica el escaso contenido de carbón depositado en la superficie dando 100% de gasificación del carbón y cero carbón remanente. Lo cual podemos atribuir que el efecto catalítico del níquel promueve la resistencia a la depositación del níquel lo cual nos lleva a sugerir que el mecanismo de reacción de la oxidación del metano se lleva a cabo sobre el metal Ni^0 .

Esto es concordante con lo reportado por Shan Xu et al., [2006] que concluye que $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ exhibe una buena actividad y una fuerte resistencia a la depositación del carbón, donde asocia la buena actividad a la dispersión del Ni en la superficie del catalizador. Por otra parte Rongehao Jin et al., [2000] reporta que los sitios del Ni^0 constituyen los sitios activos para la oxidación parcial del metano atribuyendo la activación del O_2 sobre los sitios activos de las especies del Ni^0 formando un tipo de especie de oxígeno móvil. La reacción entre las especies del Ni - C y Ni - O son propuestos para ser los intermediarios en la oxidación parcial del metano a gas de síntesis generando así como producto primario al CO.

En base a estos trabajos reportados en la figura 18 se propone el esquema de la reacción de la oxidación parcial del metano con los materiales sintetizados con Ni para generar gas de síntesis.

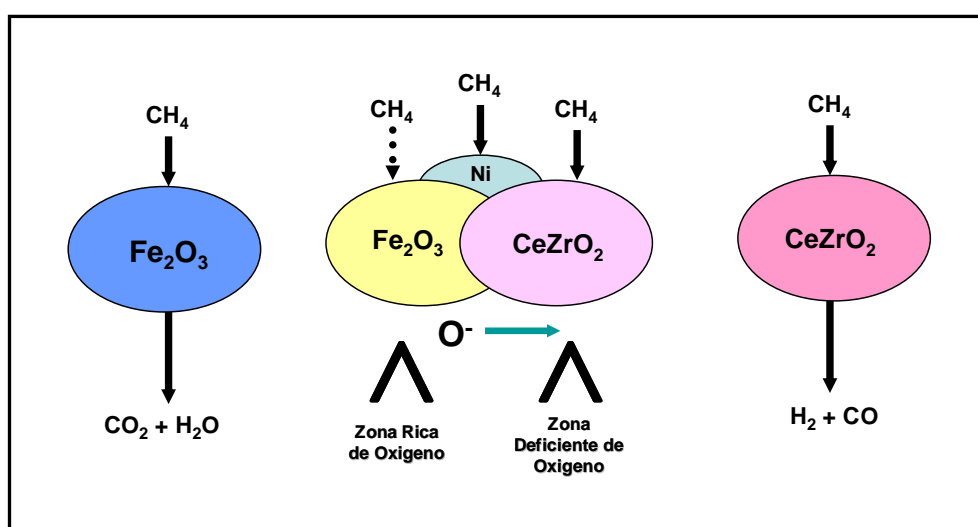


Figura 18.- Esquema propuesto para la oxidación parcial del metano en la producción de gas de síntesis.

VII.- Conclusiones

- Se sintetizó un material base Fe_2O_3 capaz de almacenar y liberar oxígeno de forma cíclica en atmósfera reductora de metano y oxidante de vapor de agua.
- La presencia de la solución sólida CZ ($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) en el Fe genera un incremento en la reducibilidad del Fe reflejándose en la disminución de la temperatura de reducción del Fe, tanto en atmósfera reductora de hidrógeno como de metano. Los cambios morfológicos y estructurales generados por la solución sólida $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ producen un incremento en la transferencia de oxígeno presente en la red cristalina del material, facilitando la liberación de este a atmósferas reductoras (FeCZ).
- La adición del $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ al Fe_2O_3 produjo un incremento en la conversión de oxidación del metano a $700\text{ }^\circ\text{C}$ de 1.8 veces con respecto al Fe_2O_3 y con respecto a 5 veces $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ genera un incremento de 3.86. La incorporación del Ni en el $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ da como resultado un incremento en conversión de 3.55 veces, en $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ da un incremento de 5.94 veces y con 2% Ni da un incremento de 3.8 veces con respecto a Fe. El incremento en la conversión de las muestras que contienen níquel está asociado a un efecto catalítico del Ni en el FeCZ hacia la reacción de oxidación del CH_4 .
- 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 está 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 , $\text{Fe}_5\text{CeZr}0.05\text{Ni}$, $\text{FeCeZr}0.05\text{Ni}$ y $\text{FeCeZrNi}2\%$ los cuales presentan un 100% de oxidación del material para ser incorporado al siguiente ciclo, teniendo la habilidad de evitar la codificación del material en la superficie.

VIII.- Bibliografía

Natural Resources Defense Council
<http://www.nrdc.org/laondaverde/globalwarming/fcons.asp>

Ferreiro Sanz C., Ferreiro García R., Alternativas Energéticas ante el impacto social causado por la degradación Medioambiental, Universidad de A Coruña.

Naciones Unidas, 1998, Protocolo de Kyoto de la Convención de las Naciones Unidas sobre el cambio climático.

Botas J.A., Calles J.A., Dufour J., San Miguel G. La economía del Hidrogeno – Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI.

MPR Associates, Inc. Hydrogen Production Methods, MPR-WP-0001, Rev 0, February 2005.

Deutschmann, Olaf and Schmit, Lanny D. Two Dimensional Modeling of Partial Oxidation of Methane on Rhodium in a short Contact time reactor. Department of Chemical Engineering and Materials Science. University of Minnesota. 151 Amundson Hall, 421 Washington Ave SE, Minneapolis, MN 55455.

Kreutz, T.G. et, al. Production of Hydrogen and Electricity from Coal with CO₂ Capture. Princeton Environmental Institute.

Padro, C.E.G. and Putsche, V. Survey of the Economics of Hydrogen Technologies. National Renewable Energy Laboratory, September 1999. NREL/TP-570-27079.

Milne, Thomas A., Elam, Carolyn C., and Evans, Robert J. Hydrogen from Biomass: State of the Art and Research Challenges. NREL IEA/H2/TR-02/001.

M. De Simó, *U.S. Patent No. 1,899,184, 1933*, assigned to Shell Development Company.

W. K. Lewis, *U.S. Patent No. 2,607,670, 1952*, assigned to Standard Oil Development Company.

B. J. Mayland, A. Clark, *U.S. Patent No. 2, 566,620, 1951*, assigned to Phillips Petroleum Company.

R. Sime, J. Kuehni, L. Dsouza, E. Elizondo, S. Biollaz, The redox process for producing hydrogen from woody biomass. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 491- 498.

Z. Kang, Z. Lin Wang, Novel oxides for cycled Hydrogen production from methane and water using a temperature swing. *Advanced Materials*. 15 (2003) 521.

Hideo Sobukawa. Development of Ceria-Zirconia solid solutions and future trend. *R&D Review of Toyota CRDL Vol. 37 No. 4*, 2002.

Yasutaka Nagai, Takamasa Nonaka, Akihiko Suda, Masahiro Sugiura. Structure analysis of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides as oxygen storage promoters in automotive catalysts. *R&D Review of Toyota CRDL Vol. 37 No. 4*, 2002.

Kiyoshi Otsuka, Sakae Takenaka. Storage and supply of pure Hydrogen mediated by the redox of Iron Oxides. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47, (6), 377-386 (2004)

Kiyoshi Otsuka, Ye Wang, Eiyuh Sunada and Ichiro Yamanaka. Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis* 175, 152-160 (1998).

Sakae Takenaka, Tomohiro Kaburagi, Chisa Yamada, Kiyoshi Nomura y Kiyoshi Otsuka, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 66-74.

Mohammad Haghghi, Zhi-qiang Sun, Jin-Hu Wu, John Bromly, Hui Ling Wee. Esther Ng, Yang Wang and Dong-Ke Zhang. On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char. *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 1983-1990.

R. Horn, K.A. Williams, N. J. Degenstein, A. Bitsch-Larsen, D. Dalle Nogare, S. A. Tupy and L.D. Schmidt. Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalyst: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium. *Journal of Catalysis* 249 (2007) 380-393.

Warren K. Lewis Jr., West Orange, N. J. Production of gas mixtures containing Carbon Monoxide and Hydrogen. Assignor to Standard Oil Development Company, a corporation of Delaware. Patented Aug. 9, 1952, Serial No. 768,892, 3 Claims (CL-48-196).

E. Lorente, J. A. Peña, J. Herguido. Kinetic study of the process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid. *Journal Hydrogen Energy*, (2007).

Senzi Li, George D. Meitzner, and Enrique Iglesia. Structure and site evolution of Iron Oxide Catalyst precursors during the Fischer – Trpsch synthesis. *Journal Physical Chem. B* 2001, 105, 5743 – 5750.

Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt and Paul Cho. The use of iron as an oxygen carriers in chemical – looping combustion of methane with inherent separation of CO₂. *Fuel* 80 (2001) 1953-1962.

Liu Huazhang, Liu Caibo, Li Xiaonian and Cen Yaquing. Effect of an Iron Oxide Precursor on the H₂ desorption performance for an Ammonia Synthesis Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 1347-1349.

Jianglong Yu, Fu-Jun Tian, Mee Chin Chow, Lachlan J. McKenzie, Chun-Zhu Li. Effect of Iron on the gasification of Victorian brown coal with steam: enhancement of hydrogen production. *Fuel* 85 (2006) 127-133.

Sakae Takenaka, Van Tho Dinh Son and Kiyoshi Otsuka. Stotage and supply of pure Hydrogen from methane mediated by modified Iron Oxides. *Energy & Fuels* 2004,18, 820 – 829.

Xin Zhang, Dehua He, Qijian Zhang, Quing Ye and Qiming Zhu. Partial Oxidation of methane to formaldehyde over superfine Mo/ZrO₂ Catalysts. *Journal of Natural Gas* 11 (2002) 15-17.

Yun Guo, Guanzhong Lu, Zhigang Zhang, Shunhai Zhang, Yan Qi and Yi Liu. Preparation of Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.75, 0.62) solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts. *Catalysis Today* 126 (2007) 296-302.

Pijolat, M. Print, M. Soustelle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 3941.

A. E. C. Palmqvist, E. M. Johansson, S.G. Jaras and M. Muhammed. Total oxidation of methane over doped nanophase cerium oxides. *Catalysis Letter* 56 (1998) 69-75.

Gabriela Balducci, M. Salful Islam, Jan Kaspar, Paolo Fornasiero and Mauro Grazlani. Bulk reduction and oxygen migration in the Ceria-Based Oxides. *Chem Mater*, 2000, 12, 677-681.

Gadi Rothenberg, A. E. de Graaf and Alfred Blik. Solvent-Free synthesis of rechargeable solid oxygen reservoirs for clean Hydrogen Oxidation. *Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3366-3368.

Roberta Di Monte and Jan Kaspar. On the role of oxygen storage in three-way catalysis. *Topics in Catalysis* Vol. 28 Nos 1-4, April 2004.

IPPC Summary for polymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working group I to the fourth assessment report of the IPCC, 2007.

Hyun-Seog Roh, Ki-Won Jun, Wen-Sheng Dong, Sang-Eon Park and Young-Soon Baek. Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane. *Catalysis Letter* Vol. 74, No. 1-2, 2001.

Jun-Ichida and Y. S. Lin. Mechanism of High-Temperature CO₂ sorption on Lithium Zirconate. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37, 1999 - 2004.

Ishida M., Jin H., Okamoto T., *Energy Fuels* 1998, 12, 223-229

HCS Chemistry ver 5.11, Roine, 2007.

Petroleum Energy Center, 1999 Survey 7

Watkins C. H. Patent No. 3,027,238 Assigned to Universal Oil Products Company, March 27, 1962.

Propuesta de Investigación

Presentada al consejo Nacional de Investigación CONACYT y al Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C.

Por: Dr. Alejandro López Ortiz, Marzo 02, 2002.

L. M. Van der Zande, E. A. De Graaf, G. Rothenberg, *Adv. Synth, Cat.* 2002, 344, 884

L.V. Mattos, E.R. Oliviera, P.D. Rosendi, F. B. Noroña, F.B. Passos. *Catal Today*. 77 (2002) 245-256.

Pérez Angulo Julio-César, Cabarcas Simancas Manuel-E., Castro Jesús Archila *et al.* Potential of the "gas to liquids-GTL" technology in Colombia. *C.T.F Cienc. Tecnol. Futuro*, Jan./Dec. 2005, vol.3, no.1, p.7-23. ISSN 0122-5383.

G. Balducci, M. Saiful Islam, J. Kaspar, P. Fornaisiero and M. Graziani. *Chem. Mater.* 2000, 12, 677-681.

L.V. Mattos, E.R. Oliviera, P.D. Rosendi, F. B. Noroña, F.B. Passos. *Catal Today*. 77 (2002) 245-256.

Martínez-Arias, M. Fernández-García, C. Belver, J.C. Conesa and J. Soria. "EPR study on oxygen handling properties of ceria, zirconia and Zr-Ce (1:1) mixed oxide samples". *Catal. Letters* 65 (2000) 197-204.

Vladimir Galvita y Kai Sundmacher. "Hydrogen production from methane by steam reforming in a periodically operated two-layer catalytic reactor". *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 121-127.

Vladimir Galvita, K. Sundmacher, *Applied Catalysis A* 230 (2005) 121-127

Sittthiphong Pengpanich, Vissanu Meeyoo and Thirasak Rirksomboon. "Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts". *Catalysis Today* 93-95 (2004) 95-105.

P. Cho, T. Mattisson, A. Lyngfelt, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 668-676

A. Goguet, F. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, M.I. Petch, A. Ghenciu. *Journal of Catalysis* 226 (2004) 382 – 392

Shan Xu, Xingbin Yan and Xiaolai Wang, "Catalytic performances of NiO-CeO₂ for the reforming of methane with CO₂ and O₂". *Fuel* 85 (2006) 2243-2247.

Rongehao Jin, YanXin Chen, Wenzhao Li, Wei Cui, Yaying Ji, Chunying Yu and Yi Jiang, "Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis A. General* 201 (2000) 71-80.

IX.- Anexos

9.1.- Lista de Figuras

Figura 1: Efecto Invernadero debido a la capa del CO₂ que se encuentra en la atmósfera reteniendo el calor emitido

Figura 2: Productos a partir del Gas de Síntesis

Figura 3: Diagrama conceptual Oxidación Parcial del Metano Convencional y Concepto MeO.

Figura 4: Diagrama conceptual Oxidación Parcial del Metano – MeO propuesto.

Figura 5.- Mecanismo de reacción para la formación de H y CO a partir de la reacción del metano con CeO₂ (ف) vacancia de oxígeno.

Figura 6.- Concepto de barrera difusional

Figura 7.- Entalpía del zinc puro de 0 K a 1400 K con referencia a sólido, hexagonal Zn a 298.15 K.

Figura 8.- Entalpía del sulfuro de zinc (—). Diferencia de Entalpía H(T)-H(298) (....) y la entalpía de formación han sido medidas por un calorímetro. Nota La estructura de transformación es a 1293 K.

Figura 9.- Entropía del zinc calculada a partir de la capacidad calorífica experimental, por ecuación (47).

Figura 10.- Capacidad calorífica del zinc de 0 K a 1400 K calculado por la ecuación (45).

Figura 11.- Energía de Gibbs del zinc a 0 - 1400 K calculado a partir de los valores de la entalpía y entropía usando la ecuación (49).

Figura 12.- Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) Fe b) CZ, c) FCZ, d) F5CZ, e) F5CZ0.05Ni, f) FCZ0.05Ni y g) FCZNi2%.

Figura 13.- Micrográficas SEM de las muestras Fe₂O₃, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, FCZ, F5CZ, FCZ0.05Ni, F5CZ0.05Ni y FCZNi2%.

Figura 14.- TGA de las muestras de Fe₂O₃ y CZ

Figura 15.- TGA de las muestras de FCZ y F5CZ

Figura 16.- TGA de las muestras de F5CZ0.05Ni y FCZ0.05Ni

Figura 17.- TGA de la muestra de FCZNi2%

Figura 18.- Esquema propuesto para la oxidación parcial del metano en la producción de gas de síntesis.

9.2.- Lista de Tablas

Tabla 1. Datos termodinámicos del zinc impresos de la base de datos del HSC

Tabla 2.- Reacciones principales de los materiales base para el análisis termodinámico con metano a 700 °C.

Tabla 3.- Reacciones principales de los materiales base para el análisis termodinámico con vapor de agua a 700 °C.

Tabla 4. Áreas BET y tamaño de cristal para los materiales en estudio.

Tabla 5. Conversiones de los materiales en un ciclo redox obtenidas a partir de las pruebas de TGA.

Tabla 6.- Resultados del balance de materia en base carbono de las muestras ZrO_2 , Fe_2O_3 , CZ, FCZ, F5CZ, F5CZ0.05Ni, FCZ0.05Ni y FCZNi2%.

9.3.- Lista de Graficas

Grafica 1.- Reacción de Reducción del $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ con CH_4

Grafica 2.- Reacción de Oxidación del $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ con vapor de agua

Grafica 3.- Reacción de Reducción del CuO y ZrO_3 con CH_4

Grafica 4.- Reacción de Oxidación del Cu y ZrO_3 con O_2

Grafica 5.- Reacción de Reducción del Fe_2O_3 con CH_4

Grafica 6.- Reacción de Oxidación a Fe_3O_4 con vapor de agua

Grafica 7.- Reacción de reducción del $\text{Ce}_{0.75}\text{O}_{0.25}$ con CH_4

Grafica 8.- Reacción de Oxidación del $\text{CeO}_{1.83}$ con H_2O

Grafica 9.- Reacción de Reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con CH_4

Grafica 10.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con vapor de agua

Grafica 11.- Reacción de Reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con CH_4

Grafica 12.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ con vapor de agua

Grafica 13.- Reacción de Reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-0.05Ni}$ con CH_4

Grafica 14.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-0.05Ni}$ con vapor de agua.

Grafica 15.- Reacción de Reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-0.05Ni}$ con CH_4

Grafica 16.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-0.05Ni}$ con Vapor de Agua

Grafica 17.- Reacción de reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-2}\%$ Ni con CH_4

Grafica 18.- Reacción de Oxidación del $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2\text{-2}\%$ Ni con Vapor de Agua

