



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS COMO PORTADORES DE OXÍGENO
PARA PROCESOS REDOX
A PARTIR DE METANO**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN MATERIALES**

Presenta:

M. en C. Thelma Isette De Los Ríos Castillo

ASESORES

Dra. VIRGINIA COLLINS MARTÍNEZ

Dr. ALEJANDRO LÓPEZ ORTÍZ

CHIHUAHUA, CHIH.

AGOSTO 2010

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se seleccionaron, sintetizaron, caracterizaron y evaluaron óxidos metálicos mixtos base cobalto que sean capaces de trabajar como portadores de oxígeno en procesos de oxidación-reducción para la producción de gas de síntesis a partir de metano (oxidación parcial del metano) que generen hidrógeno mediante su reoxidación y que sean estables térmicamente. De esta forma se seleccionaron óxidos mixtos base Co mediante Análisis Termodinámico, dichos óxidos fueron sintetizados y caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Se realizaron pruebas REDOX aceleradas por medio de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) para comprobar su estabilidad.

A su vez se monitoreo el sistema de reacción mediante Termogravimetría y Cromatografía para establecer las reacciones que se presentaron durante el proceso REDOX, de esta forma se comprueban el efecto del Ni y del La_2O_3 en el óxido mixto de cobalto y tungsteno como material portador de oxígeno. Finalmente se determinaron los parámetros cinéticos aparentes de las reacciones estudiadas y se propone un mecanismo de reacción que explique el comportamiento del material bajo estudio durante el proceso POX-MeO.

ABSTRACT

In this research mixed metal cobalt base oxides were selected, synthesized, characterized and evaluated, that are able to work as oxygen carriers in processes of oxidation-reduction for the production of synthesis gas from methane (partial oxidation of methane) generating hydrogen by its reoxidation and are thermally stable.

Cobalt base mixed oxides were selected by Thermodynamic Analysis, such oxides were synthesized and characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). There were performed redox accelerated tests using Thermal Gravimetric Analysis (TGA) for stability. The system of reaction was monitored by Thermogravimetry and Chromatography to establish the reactions occurring during the redox process, thus were checked the effect of Ni and the La_2O_3 in the mixed cobalt oxide and tungsten as carrier material oxygen.

Finally the apparent kinetic parameters of the studied reactions were determined, and a reaction mechanism to explain the behavior of the material under study during the POX-MeO process is proposed.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS.....	vi
AGRADECIMIENTOS	vii
I. INTRODUCCION.....	6
1.1 LA CRISIS MUNDIAL Y LOS COMBUSTIBLES FÓSILES	6
1.2 LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO	7
1.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	8
1.4 PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS	13
1.5 PROCESOS CONVENCIONALES PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS.....	15
1.5.1 El Proceso SMR (Reformación de vapor).....	15
1.5.2 El Proceso de Oxidación Parcial (Partial Oxidation, POX).....	16
1.5.3 El Proceso de Reformado Autotérmico (ATR).....	19
1.5.4 El Proceso de Gasificación de Carbón, Residuos de Petróleo y Biomasa.....	19
1.5.5 Comparación entre los procesos convencionales para la producción de gas de síntesis.....	20
II. EL PROCESO POX-MeO PARA LA PRODUCCIÓN DE H ₂	21
2.1 EL CONCEPTO POX-MeO	21
2.2 ANTECEDENTES Y DESARROLLO DEL CONCEPTO POX-MEO	24
2.2.1 Óxidos Metálicos como donadores de oxígeno.....	24
2.2.2 Óxidos mixtos.....	28
2.2.3 Estabilidad térmica (redox).....	29
III. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	33
IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVO	35
4.1 HIPÓTESIS	35
4.2 OBJETIVO GENERAL	35
4.3 OBJETIVOS PARTICULARES.....	35
V. SELECCIÓN DE MATERIALES Y ANÁLISIS TERMODINÁMICO	36
5.1 SELECCIÓN DE MATERIALES.....	36
5.2 ANÁLISIS TERMODINÁMICO	37
5.2.1 Sistema de reacción del CoWO ₄	41
VI. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
6.1 SÍNTESIS DE MATERIALES	46
6.1.1 Síntesis del CoWO ₄ por estado sólido.....	46
6.1.2 Síntesis del CoWO ₄ por precipitación.....	47
6.1.3 Síntesis del CoWO ₄ -La y CoWO ₄ -Ni.....	48
6.2 METODOS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN.....	48
6.2.1 Difracción de rayos x (DRX).....	48
6.2.2 Determinación del tamaño de cristalito.....	49
6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	49
6.2.4 Análisis térmico gravimétrico (TGA).....	49
6.2.5 Cromatografía de gases (CG).....	50
6.2.6 Seguimiento de reacción.....	50

6.2.6.1	TGA-CG	50
6.2.6.2	Reactor-Cromatógrafo.....	52
6.2.6.3	Cálculos.	52
6.2.7	Cinética de reacción.	53
6.2.7.1	Obtención de la velocidad de reacción.	54
6.2.7.2	Constante de reacción y energía de activación.....	54
6.2.7.3	Metodología Experimental.....	55
VII.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
7.1	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	58
7.1.1	Muestras sintetizadas vía estado sólido.	58
7.1.1.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	58
7.1.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	59
7.2.2	Muestras sintetizadas por precipitación.....	60
7.2.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	60
7.2.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	62
7.2.3	Muestras impregnadas con Ni y La al 5 y 10 % en peso.	65
7.2.3.1	Difracción de Rayos (DRX).	65
7.2.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	69
7.2	EVALUACIÓN DEL MATERIAL A REACCIÓN EN CICLOS REDOX.	71
7.2.1	Pruebas redox aceleradas.	71
7.2.2	Ciclos redox CH ₄ /H ₂ O.	73
7.3	RESULTADOS DEL SEGUIMIENTO DE RXN	78
7.3.1	Pruebas Termogravimetría-Cromatografía (TG-CG).	78
7.3.1.1	Balance de materia para la muestra CoWO ₄ -base (CW base)..	78
7.3.1.2	Balance de materia para la muestra CoWO ₄ Ni ₅ (CW Ni ₅).....	82
7.3.1.3	Balance de materia para la muestra CoWO ₄ Ni ₁₀ (CW Ni ₁₀)..	86
7.3.1.4	Balance de materia para la muestra CoWO ₄ La ₅ (CW La ₅).....	90
7.3.1.5	Balance de materia para la muestra CoWO ₄ La ₁₀ (CW La ₁₀).	94
7.3.1.6	Balance General de Carbono para 25 minutos de reacción.....	97
7.3.2	Pruebas Reactor-Cromatografía de Gases (R-CG).	103
7.3.2.1	Análisis de los Gases de Salida.	104
7.3.2.2	Balance General de Carbono.....	107
7.4	RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN	109
7.4.1	Velocidad global de reacción para CW base, CW La ₁₀ y CW Ni ₁₀	110
7.4.1.1	Orden de reacción para el CW base, CW La ₁₀ y CW Ni ₁₀	110
7.4.2	Obtención de k (cte. de reacción) CW base, CW La ₁₀ y CW Ni ₁₀ .	112
7.4.3	Energía de Activación E _a para CW base, CW La ₁₀ y CW Ni ₁₀	115
VIII.	CONCLUSIONES	121
IX.	REFERENCIAS.....	122
X.	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	133

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Producción de H ₂ , costos comparativos (Botas, et al. 2004)	9
Fig. 2	Tecnologías de Producción de Hidrógeno	11
Fig. 3	Aplicaciones del gas de síntesis	15
Fig. 4	Reactor para el Proceso de Oxidación Parcial (Tindall, 1995)	17
Fig. 5	Oxidación Parcial Catalítica, ruta directa y de dos pasos (PEC,1999)	19
Fig. 6	Diagrama comparativo Proceso POX vs POX-MEO	22
Fig. 7	Diagrama del proceso POX-MEO	23
Fig. 8	Análisis termodinámico de la reducción con metano del Co ₃ O ₄ ...	38
Fig. 9	Análisis termodinámico de la oxidación con vapor de agua del Co	39
Fig. 10	Análisis termodinámico de la oxidación con aire del Co	39
Fig. 11	Análisis termodinámico de la reducción con metano del WO ₃	40
Fig. 12	Análisis termodinámico de la reducción del CoWO ₄ con metano ..	42
Fig. 13	Análisis termodinámico de la regeneración del CoWO ₄ con vapor	42
Fig. 14	Diagrama conceptual de la investigación	45
Fig. 15	Síntesis por estado sólido del CoWO ₄	46
Fig. 16	Síntesis por precipitación del CoWO ₄	47
Fig. 17	Sistema experimental para la evaluación del MeO TG-Cromatógrafo	51
Fig. 18	Montaje del sistema de reacción para la evaluación del MeO	52
Fig. 19	Método de las Velocidades Iniciales	56
Fig. 20	Difractograma de la muestra de CW ss	58
Fig. 21	Difractograma de la muestra de CW ss después de ser sometida a ciclos redox	59
Fig. 22	Micrografías del CW ss fresco (izquierda) y después de ciclos redox (derecha)	60
Fig. 23	Difractogramas de CW p14, CW p17 y CW p21 sintetizadas por precipitación	61
Fig. 24	Difractogramas de CW p17 y CW p21 después de ser sometidas a ciclos redox	61
Fig. 25	Micrografías de las muestras CW p14, CW p17 y CW p21 antes de ser sometidas a ciclos redox	63
Fig. 26	Micrografías muestras CW p14, CW p17 y CW p21 después de ser expuesta a ciclos redox	64
Fig. 27	Difractogramas de las muestras CW Ni5, y CW La5 antes de ciclos redox	66
Fig. 28	Difractogramas de las muestras CW Ni5, y CW La5 después de ciclos redox	66
Fig. 29	Difractogramas de las muestras CW Ni10 y CW La10 antes de ciclos redox	67
Fig. 30	Difractogramas de las muestras CW Ni10 y CW La10 después de ciclos redox	68

Fig. 31	Micrografías de CW Ni5 antes y después de ser sometidas a ciclos redox (derecha arriba y abajo respectivamente) y CW La5 izquierda arriba y abajo respectivamente)	69
Fig. 32	Micrografías de CW Ni10 antes y después de ser sometidas a ciclos redox (derecha arriba y abajo respectivamente) y CW La10 (izquierda arriba y abajo respectivamente)	70
Fig. 33	TG de cinco ciclos redox para la muestra Co_3O_4	71
Fig. 34	TG de dos ciclos redox para la muestra WO_3	72
Fig. 35	TG de cinco ciclos redox del CoWO_4	72
Fig. 36	TG de 11 ciclos redox de CoWO_4	73
Fig. 37	TG de dos ciclos redox de la muestra CW p14	74
Fig. 38	TG de dos ciclos redox de la muestra CW p17	74
Fig. 39	TG de dos ciclos redox de la muestra CW Ni5	75
Fig. 40	TG de dos ciclos redox de la muestra CW La5	75
Fig. 41	TG de dos ciclos redox de la muestra CW Ni10	76
Fig. 42	TG de dos ciclos redox de la muestra CW La10	76
Fig. 43	TG-CG del CW base primer y segundo ciclo redox	78
Fig. 44	Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW base con CH_4	79
Fig. 45	Selectividades para la primera reducción de la muestra CW base	81
Fig. 46	Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW base con CH_4	81
Fig. 47	Selectividades para la segunda reducción del CW base	82
Fig. 48	TG-CG para la muestra CW Ni5 primer y segundo ciclo redox	83
Fig. 49	Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW Ni5 con CH_4	83
Fig. 50	Selectividades para la primera reducción de la muestra CW Ni5 .	84
Fig. 51	Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW Ni5 con CH_4	85
Fig. 52	Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW Ni5.	86
Fig. 53	TG-CG para la muestra CW Ni10 primer y segundo ciclo redox ...	87
Fig. 54	Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW Ni10 con CH_4	87
Fig. 55	Selectividades para la primera reducción de la muestra CW Ni10.	88
Fig. 56	Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW Ni10 con CH_4	89
Fig. 57	Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW Ni10	90
Fig. 58	TG-CG para la muestra CW La5 primer y segundo ciclo redox	90
Fig. 59	Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW La5 con CH_4	91
Fig. 60	Selectividades para la primera reducción de la muestra CW La5 .	91
Fig. 61	Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW La5 con CH_4	93
Fig. 62	Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW La5.	93
Fig. 63	TG-CG para la muestra CW La10 primer y segundo ciclo redox ..	94

Fig. 64	Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW La10 con CH ₄	95
Fig. 65	Selectividades para la primera reducción de la muestra CW La10	95
Fig. 66	Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW La10 con CH ₄	96
Fig. 67	Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW La10	97
Fig. 68	Composición de los gases de salida del reactor para la reacción entre CW base y CH ₄	105
Fig. 69	Gráfica de selectividades para la muestra CW base	106
Fig. 70	Composición de los gases de salida del reactor para la muestra CW La10	106
Fig. 71	Gráfica de selectividades para la muestra CW La10	107
Fig. 72	Orden de reacción para la reducción con metano del CW base primer (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	111
Fig. 73	Orden de reacción de la reducción con metano del CW Ni10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	112
Fig. 74	Orden de reacción para la reducción con metano del CW La10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	112
Fig. 75	Constante de reacción para la reducción con metano del CW base primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	113
Fig. 76	Constante de reacción para la reducción con metano del CW Ni10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	113
Fig. 77	Constante de reacción para reducción del CW La10 con metano primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	114
Fig. 78	Energía de activación aparente para la reducción de CW base con metano primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	115
Fig. 79	Energía de activación aparente de la reducción de CW Ni10 con metano primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	116
Fig. 80	Obtención de la energía de activación para la muestra CW La10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)	116
Fig. 81	Modelo de Núcleo decreciente	119
Fig. 82	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	120
Fig. 83	Modelo combinado	120

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Metas para el costo del hidrógeno (MPR, 2005)	10
Tabla 2	Características de la Producción de Gas de Síntesis a partir de Gas Natural.....	20
Tabla 3	ΔG y ΔH de óxidos metálicos a 900 °C.....	36
Tabla 4	Concentrado de experimentos para el seguimiento de reacción TG-Cromatografía.....	51
Tabla 5	Concentrado de experimentos para el seguimiento de reacción R-CG	52
Tabla 6	Matriz de experimentos para determinar la cinética para las reacciones $CoWO_4$ base, $CoWO_4-La$ y $CoWO_4-Ni$	55
Tabla 7	Tamaño de cristalita para las muestras CW p17 y CW p21	62
Tabla 7a	Tamaño de cristalita para las muestras impregnadas antes y después de ciclos redox	68
Tabla 8	Rendimiento porcentual que alcanza cada material después de 5 minutos de reacción	77
Tabla 9	Composición del producto en moles totales de la primera y segunda reducción de los materiales con metano después de 25 minutos de reacción	98
Tabla 10	Conversión total de las muestras obtenida por TG-CG, primer y segundo ciclo	99
Tabla 11	Selectividades de las muestras hacia las reacciones principales en el primer y segundo ciclo	100
Tabla 12	Rendimiento a hidrógeno en la reducción primer y segundo ciclo	101
Tabla 13	Composición total de los gases de salida de la oxidación en el primer y segundo ciclo	102
Tabla 14	Balance de carbono en la oxidación del primer y segundo ciclo redox	103
Tabla 15	Composición del producto en moles totales de la prueba R-CG después de 160 minutos de reacción	108
Tabla 16	Conversión total de las muestras en la prueba Reactor-CG	108
Tabla 17	Selectividades hacia las reacciones principales en la reducción prueba Reactor-CG	108
Tabla 18	Rendimiento a hidrógeno en la reducción prueba Reactor-CG	108
Tabla 19	Composición de los gases de salida de la oxidación prueba Reactor-CG	109
Tabla 20	Balance de carbono en la oxidación prueba Reactor-cromatógrafo	109
Tabla 21	Valores de k para la primera reducción	114
Tabla 22	Valores de k para la segunda reducción	114
Tabla 23	Valores de la E_a aparente para la primera reducción.....	116

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios el permitirme cumplir esta meta. Agradezco a mi familia que siempre ha estado a mi lado, en especial a mis padres que con su paciencia y apoyo incondicional permitieron que esta actividad la llevaré a cabo, y sobre todo a mi hijo Alejandro que a pesar de estar sin su madre muchos fines de semana, vacaciones y tardes siempre me abrazó con su cariño y su sonrisa.

Doy gracias a mis directores de tesis a la Dra Virginia Collins Martínez y al Dr Alejandro López Ortiz, quienes a pesar de los desvelos siempre estuvieron compartiendo experiencias y dando sentido al trabajo de investigación. A sí mismo, agradezco a mis compañeros de laboratorio David Delgado y Jesús Salinas quienes en todo momento con su gran disponibilidad estuvieron al pendiente del desarrollo de esta tesis.

Por su apoyo, tiempo y todas las atenciones recibidas gracias al equipo técnico del *Cimav*, en especial al M. C. Daniel Lardizabal encargado del laboratorio de Análisis Térmico Gravimétrico, a la Dra. Hilda Esparza por su apoyo en el Microscopio de Barrido y al Ing. Enrique Torres por el auxilio recibido para realizar los Análisis por Difracción de Rayos X.

1. INTRODUCCION

1.1 LA CRISIS MUNDIAL Y LOS COMBUSTIBLES FÓSILES

Desde las primeras épocas de la historia de la humanidad, el ser humano se ha ido apropiando de los recursos naturales a su alcance con el fin de satisfacer sus necesidades, de tal forma que el desarrollo de las sociedades se concibe como la crónica de los avances del hombre en el control, producción, manejo, uso y almacenamiento de distintas formas de energía.

A partir del siglo XVIII con el desarrollo de la Revolución Industrial, el consumo energético ha ido aumentando hasta nuestros días. El planteamiento y la solución de problemas han llevado a la sociedad al desarrollo de técnicas, herramientas, procesos y modos de pensar, que traen como consecuencia un cambio en la relación entre sociedad y naturaleza.

Entre las principales fuentes energéticas se encuentran el carbón, el petróleo y el gas natural, junto con la energía hidroeléctrica, las cuales son las en su mayoría las responsables del abastecimiento energético mundial. Así el carbón, el gas natural y el petróleo representan aproximadamente un 86% del consumo mundial, de este porcentaje el carbón se aproxima al 25.5 % del total, mientras que el gas natural y del petróleo suman alrededor de un 60.5% [Conde et al, 2008].

En las últimas décadas una gran parte de los conflictos sociopolíticos y la lucha por el poder en el mundo han tenido su origen en el control de los recursos naturales, en particular en el petróleo. La competencia por los combustibles no renovables, su distribución y las consecuencias de su uso para el medio ambiente han hecho que el mundo gire en torno de una crisis geopolítica y económica.

Así mismo, el crecimiento acelerado de la población y el desarrollo tecnológico hacen que la demanda de los recursos energéticos aumente constantemente y como consecuencias la capacidad de proveerlos se ve disminuida, propiciando un aumento en la contaminación ambiental, lo cual conlleva al deterioro del planeta debido a la emisión de gases contaminantes de la atmósfera como lo son: el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, nitrato de peroxiacetilo, óxidos de azufre, compuestos de plomo, hidrocarburos no saturados, cenizas, hollín, entre otros, cuyos efectos más significativos son la polución ambiental de las grandes ciudades y centros industriales, el fenómeno de la lluvia ácida, el incremento de la cantidad de CO₂ en la atmósfera y con esto el sobrecalentamiento global y en general daños colaterales a la salud de los seres vivos.

Estos referentes establecen que la situación geopolítica mundial a corto y mediano plazo alrededor de los combustibles fósiles se plantea con una menor oferta y mayor competencia entre las grandes potencias para obtener estos

recursos, además de una constante y urgente preocupación por el cuidado del medio ambiente, lo cual implica riesgos en el ámbito económico, social y político mundial e incluso la posibilidad de que sucedan fenómenos sociales de carácter bélico. De tal manera la obligación que se tiene como sociedad es encontrar una respuesta para la problemática planteada que permita el desarrollo evolutivo del ser humano en un marco de equilibrio y bienestar.

Ante esta situación se plantea la necesidad de incorporar al mercado mundial fuentes de energía que aseguren un nivel de distribución suficiente, además de ser tanto ecológica como económicamente aceptables.

Existen energías alternativas como la energía hidráulica, la energía solar, la energía eólica, la energía geotérmica (producida por el gradiente térmico entre la temperatura del interior de la tierra y la de la superficie) y la procedente de la biomasa (que se genera a partir de la materia orgánica). En la actualidad el consumo de estas fuentes energéticas solo alcanza el 14% del consumo mundial de energía. La utilización de energías alternativas se ha visto frenada por dificultades tecnológicas y medioambientales. De esta manera el desarrollo y mejora de procesos generadores de insumos industriales y energéticos se hace cada vez más importante.

Los combustibles fósiles no pueden ser sustituidos de inmediato y es previsible que el mundo ingrese en una etapa de transición cuyo protagonista será el gas natural que posee varias ventajas: es más abundante que el petróleo y el carbón, está mejor distribuido por todo el mundo y es relativamente benigno en términos ambientales [IIE, 2007].

1.2 LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

La gran dependencia mundial en los combustibles fósiles tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales para el ser humano. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo (estimadas en no más de 40 años) resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global.

Desde el punto de vista ambiental, la quema de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de invernadero (dióxido de carbono), responsables del calentamiento global que sufre nuestro planeta. Esta situación no resulta sostenible a mediano plazo, por lo que surge de forma insistente desde las instancias gubernamentales la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia, segura y confiable [DOE, 2004; Comisión Europea, 2003].

Las dos motivaciones principales que conducen las políticas actuales energéticas y medioambientales se centran en la reducción de las emisiones de CO₂ y en asegurar el abastecimiento energético. Es en este contexto en el que se sitúa la utilización del hidrógeno como nuevo portador de energía entre otros combustibles alternativos.

¿Por qué el hidrógeno? Este gas se caracteriza por ser inodoro, incoloro y con una de las fuentes más abundantes en nuestro planeta, el agua. Su combustión produce agua y se lleva a cabo mediante una reacción exotérmica (no contaminante), además posee un alto poder calorífico en relación a los demás combustibles [Duwe, 2003].

De esta forma, la visión de la economía del H₂ se basa en la expectativa de que éste pueda producirse a partir de recursos domésticos, de forma económica y medioambientalmente aceptable y en que las tecnologías de uso final del mismo ganen una cuota de mercado significativa. En la medida que se alcancen estas expectativas, una economía del hidrógeno beneficiará al mundo proporcionando una mayor seguridad energética y una mayor calidad medioambiental. Sin embargo, alcanzar este objetivo requiere superar muchos desafíos técnicos, sociales y políticos.

Una transición para el consumo energético es urgente dadas las condiciones de vida de la sociedad en nuestros días, debido a lo establecido anteriormente se hace énfasis en la necesidad de investigación en este ámbito, una de las razones que justifican de la presente investigación.

1.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Hoy en día el Hidrógeno es una importante materia prima para la industria química y del petróleo. Particularmente se usa como reactivo en la fabricación de NH₃, fundamento de los fertilizantes nitrogenados y la posterior síntesis de NO₃H; en la manufactura de metanol y a grandes escalas en los procesos de hidrotratamiento, desulfurización, desaromatización, hidrogenación e hidrocracking. La industria de los alimentos y metalúrgica también utiliza hidrógeno, pero a menor escala [Mirza et al, 2009].

Tradicionalmente, 60% del hidrógeno utilizado en la refinación del petróleo es producido por la recuperación de éste de los gases de descarga (off-gases) provenientes de otros procesos de refinación [Abrado y Khurana, 1995]. Sin embargo, el incremento del uso de procesos como el de hidroprocesamiento (hydroprocessing) para tratar crudos “pesados” y de alto contenido en azufre como es el caso de las mezclas mexicanas Istmo y Maya para producir combustibles de bajo contenido de azufre combinado con un decremento en el uso del proceso de reformación catalítica provocara una fuerte demanda en la producción de hidrógeno en el ámbito nacional. Además de la creciente

necesidad de combustibles más limpios y especificaciones más estrictas de los fabricantes de motores regulado por legislaciones ambientales.

En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles: 48% del hidrógeno es producido a partir de gas natural (240 billones de Ton-métricas/año), 30% proveniente del petróleo (la mayoría consumido en las refinerías; 150 billones Ton-métricas/año), 18% a partir de la gasificación del carbón (90 billones de Ton-métricas/año), y el restante 4% (20 billones de Ton-métricas/año) vía electrolisis [Duwe, 2003].

En la Figura 1 se muestran valores aproximados de costos de producción tomados de un estudio de la Agencia Internacional de la Energía [Botas, et. al, 2004].

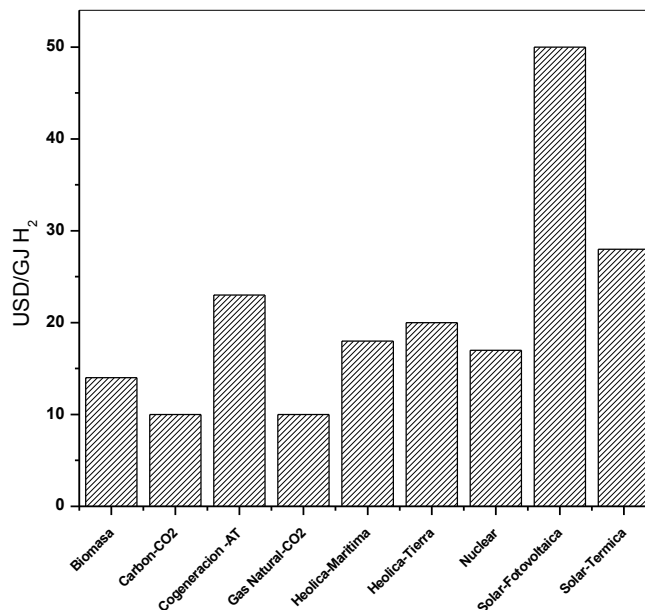


Figura 1. Producción de H₂, costos comparativos (Botas, et al. 2004)

De acuerdo a la gráfica anterior, el aumento de los costos de producción de las diversas tecnologías de producción de hidrógeno (desde el reformado de gas natural hasta los métodos fotovoltaicos), marcan hasta cierto punto, la lógica de los pasos a seguir para la introducción de este nuevo vector energético, es decir partir del estudio de los métodos que nos resultan más económicos para volverlos más eficientes (procesos a partir del gas natural o del carbono). Habrá que tomar en cuenta que el producir y utilizar el hidrógeno debe estudiarse dependiendo de resultados generales de un análisis de toda la cadena del combustible en función de cada aplicación, consumo de energía y disminución de emisiones de dióxido de carbono. Solamente el 5% del hidrógeno que se produce hoy día es obtenido por métodos distintos al reformado de

hidrocarburos o, en menor medida por oxidación parcial. De ellos, es la electrólisis del agua el único con cierta implementación en zonas geográficas provistas de gran cantidad de recursos hidráulicos como Noruega, Islandia, etc. [González, 2004].

En cualquier caso parece claro que, a corto y mediano plazo, la producción de hidrógeno más aceptable desde el punto de vista económico se realizará a partir de combustibles fósiles, pero, si queremos utilizar un hidrógeno limpio, habrá que añadir sistemas que permitan eliminar la emisión de contaminantes asociadas a estos (captura y confinamiento de CO₂).

Para muestra de lo anterior se presentan en la Tabla 1, metas en el precio del hidrógeno para el año 2010 y 2015 programadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de acuerdo a diferentes procesos o técnicas de producción. Los precios no incluyen costos de operación para la secuestración de carbón y están dados en dólares por kilogramo. Como dato un kilogramo de hidrógeno se equipara a la energía contenida en un galón de gasolina [DOE 2003].

Tabla 1. Metas para el costo del hidrógeno (MPR, 2005)

Proceso	Meta	Año
H ₂ de gas natural y combustibles líquidos	\$1.50/kg ¹	2010
Electrolisis ⁴	\$2.50/kg pg ² \$2.00/kg pg ³	2010
Biomasa ⁵	\$2.60/kg pg	2015
Sistemas Biológicos ⁶	\$10.00/kg pg	2015
Separación foto electroquímica del agua ⁶	\$5.00/kg pg	2015
Ciclos termoquímicos usando energía nuclear	Precio competitivo con la gasolina.	2015

pg significa costos de producción en la planta

1. No incluye impuestos o secuestración de CO₂

2. Pequeñas unidades 3. Grandes unidades 4. Pequeñas unidades: 250kg/día, 4300/KW a 5000 psi, 73% de eficiencia.

5. Proyectado para escala comercial, 75000 kg/día, pureza suficiente par celdas de combustible.

6. Proyectado para escala comercial

Como se puede observar en la Tabla 1 los costos más bajos de producción de hidrógeno proyectados a futuro corresponden a aquellos que provienen de gas natural o combustibles líquidos, por lo tanto marcan la tendencia a seguir en esta línea.

En la Figura 2 se muestran las diversas tecnologías que se emplean actualmente para la producción de hidrogeno. Con respecto a las tecnologías

para la producción de hidrógeno se distinguen principalmente dos fuentes, a partir de combustibles fósiles y a partir de fuentes renovables. De ellas como se puede observar en ésta Figura se desprenden cuatro clasificaciones principales: la pirolisis y la oxidación de combustibles fósiles por un lado y la obtención de hidrógeno a partir de biomasa y de agua [Holladay et al. 2009].

Dentro de los métodos de producción a partir de combustibles fósiles se distingue la pirolisis de la oxidación de combustibles fósiles, ya que en este proceso el hidrocarburo es transformado en carbono e hidrógeno sin la presencia de oxígeno y/o agua, de tal forma que no se presentan óxidos de carbono en la reacción, o bien son significativamente menores las emisiones de estos gases [Holladay et al. 200].

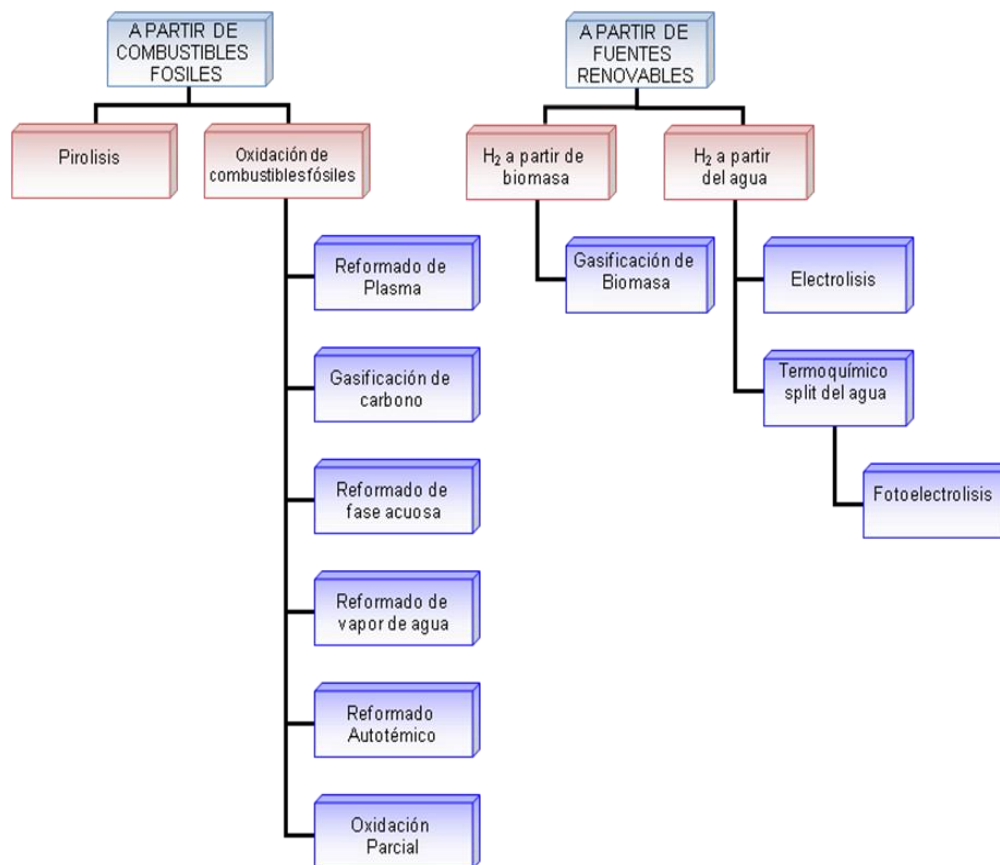
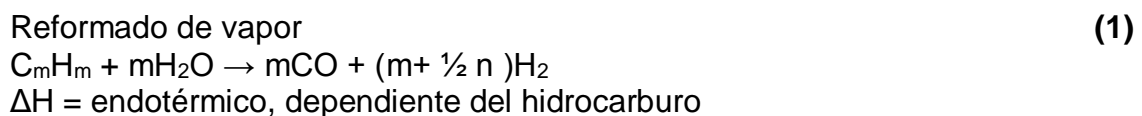
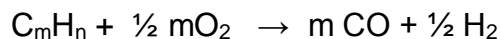


Figura 2. Tecnologías de Producción de Hidrógeno.

Las principales reacciones involucradas en los procesos de producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles son las siguientes:

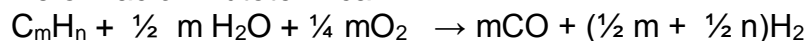


Oxidación Parcial (2)



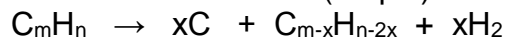
ΔH = exotérmica, dependiente del hidrocarburo

Reformación Autotérmica (3)



ΔH = neutral térmicamente, dependiente del hidrocarburo

Formación de carbón (coque) (4)



ΔH = dependiente del hidrocarburo

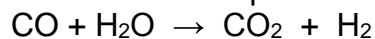
$2CO \rightarrow C + CO_2$ (5)

ΔH = endotérmico

$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$ (6)

ΔH = exotérmico

Reacción de desplazamiento del agua (WGS) (7)

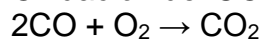


ΔH = exotérmico

$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ (RWGS) (8)

ΔH = exotérmico a temperaturas mayores de 900°C

Oxidación del CO (9)



ΔH = endotérmico

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (10)

ΔH = exotérmico

Hoy en día, entre las tecnologías para la producción de H₂ que no funcionan en base a un combustible fósil (la mayoría de ellas todavía no se aplican por la falta de competitividad económica frente a los tradicionales, o bien porque se encuentran en fase de experimentación o desarrollo) se encuentran:

Tecnologías conocidas (baja competitividad económica).

a) Descomposición electrolítica del agua.

Conocida también por electrolisis, en este proceso se usa la electricidad para llevar a cabo la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno puros, lo cual hace al proceso no contaminante y aceptable para el cuidado del medio ambiente. Un potencial eléctrico es aplicado en una celda formada con dos electrodos inertes y un medio de conducción (generalmente alcalina como el hidróxido de potasio). Así mediante la liberación y absorción de electrones se

forman hidrogeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo. En la práctica se tienen que aplicar altos voltajes para aumentar el rendimiento de la reacción, por consecuencia se incrementan las pérdidas de calor y finalmente el proceso se vuelve energéticamente ineficiente.

b) Gasificación de la biomasa.

El proceso de la gasificación de la biomasa es similar al proceso de gasificación del carbón. Este proceso no es utilizado comercialmente y solo existen plantas de demostración alrededor del mundo. Las investigaciones actuales de este proceso están encaminadas en la preparación de la biomasa de alimentación (peletización), parámetros de diseño del reactor y en aditivos catalíticos y no catalíticos a los lechos fijos (MPR, 2005).

En fase de investigación o desarrollo.

a) Fotorreducción.

Basada en la separación del agua usando energía solar.

b) Producción fotobiológica.

Mediante el uso de algas o bacterias se separa el agua utilizando luz solar.

c) Celda de combustible (electrolizadores).

- Baja temperatura (electrolito membrana polimérica).

- Alta temperatura (electrolito de óxido sólido).

d) Ciclos termoquímicos.

Consisten en una combinación de reacciones químicas a alta temperatura que producen la descomposición de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. Las eficiencias que se han alcanzado se encuentran alrededor de un 40% [Botas et al., 2004, Duwe et al., 2003].

1.4 PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

Los sistemas de combustibles fósiles utilizados como materia prima para producir gas de síntesis, se encuentran entre las más antiguas tecnologías y las más establecidas industrialmente. El gas de síntesis conocido como "syngas" (formado por una mezcla de CO e H₂) es uno de los más importantes intermediarios para la industria química, como por ejemplo en la producción de metanol, amoníaco, ácido acético, etc. [Christensen, 1994]. Una de las materias primas más usadas para la producción del gas de síntesis es el gas natural, a su vez; debido a que es el componente más abundante del gas natural el combustible más utilizado es el metano.

En particular, el gas de síntesis consiste en mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir el hidrógeno de suficiente pureza para las posteriores aplicaciones, que pueden ser tan exigentes como para

aplicaciones en celdas de combustible que requieren valores muy altos de pureza.

Entre los métodos convencionales para la producción de Gas de Síntesis se encuentran el proceso de reformado de vapor (steam reforming) que es el más utilizado comercialmente a pesar de su elevado consumo de energía, el proceso de oxidación parcial (catalítico y no catalítico) en el cual se hará énfasis por ser de interés para la presente investigación y el proceso de reformación auto-térmica, resultado de la combinación de los dos anteriores.

Otro proceso utilizado es la gasificación del carbón, el cual es empleado para la producción de gas de síntesis de manera comercial a pesar de las bajas eficiencias que presenta. Éste proceso se parece al de reformado de vapor de metano: un tratamiento de la alimentación de carbón con vapor de agua a alta temperatura (produciendo gas de síntesis), seguida la reacción catalizada para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono y por último la purificación del hidrógeno como producto (MPR, 2005).

La generación previa de “gas de síntesis”, seguida de la eliminación del CO formado, que a su vez proporciona más hidrógeno en la denominada “reacción de desplazamiento”, es el fundamento de todos los procesos de obtención de hidrógeno. A esta mezcla en especial se le conoce como gas de síntesis. El gas de síntesis se produce principalmente por dos métodos:

- La oxidación parcial de un hidrocarburo.
- La gasificación del carbón, la biomasa o del gas natural.

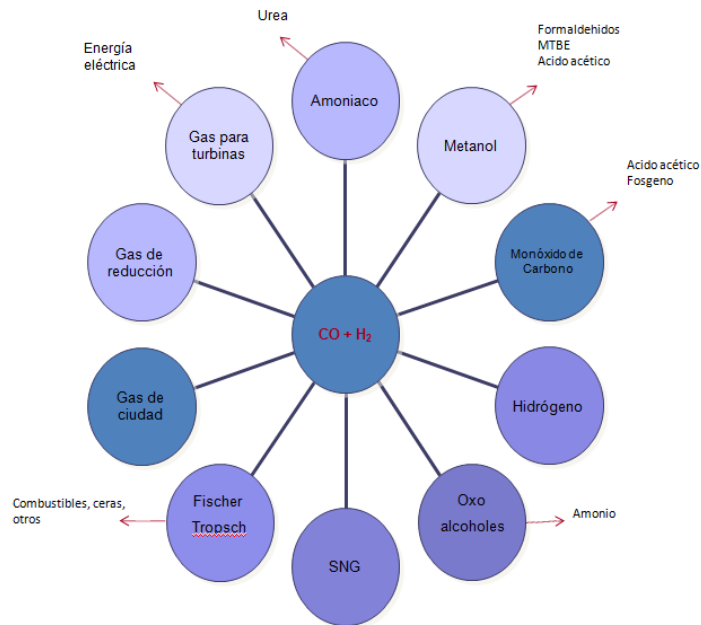


Figura 3. Aplicaciones del gas de síntesis.

A partir del gas de síntesis se pueden obtener una serie de productos desde productos químicos base como el amoniaco, metanol y los productos derivados del proceso de Fischer-Tropsch, hasta gases industriales para ser utilizados como fuente de energía limpia (hidrógeno) y electricidad. Además se generan un gran número de subproductos como el CO_2 y el vapor de agua.

En la Figura 3 se muestran algunas aplicaciones que tiene el gas de síntesis. Como se puede ver muchos de estos productos son solo intermediarios para llegar a los productos de consumo final que requiere el mercado, tal como lo son los acetatos y los poliuretanos [Gasification 2nd ed, 2008].

1.5 PROCESOS CONVENCIONALES PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS.

1.5.1 El Proceso SMR (Reformación de vapor).

Es la tecnología dominante actualmente para producción de gas de síntesis. En la reacción de reformación con adición de vapor de agua (reacción 1) la materia prima es elevada a altas temperaturas (800-900 °C) y a presión moderada se mezcla con vapor de agua para posteriormente hacerse pasar a través de un lecho fijo conteniendo un catalizador. El calor necesario para la reacción se proporciona mediante la quema de una parte del combustible. La corriente de gas reformada se enfría en una caldera de calor residual, donde se genera el vapor necesario para las reacciones 11 y 12. La corriente del gas se lleva a un

reactor de intercambio de agua (water gas shift); a continuación se enfría y se separa el H₂ del CO₂.



A la reacción 11 se le conoce como reformación, donde la alimentación de gas natural (previamente desulfurizada) es mezclada con vapor sobrecalentado antes de entrar al horno de reacción o reformador. El gas de síntesis proveniente del reformador sale de éste a 870-885°C y alrededor de 15-24 atm. Este producto a alta temperatura es usado para precalentar la alimentación de gas natural y para sobrecalentar vapor de agua. En el reformador se logra una conversión CH₄ de hasta 95% y típicamente se utiliza con una relación de alimentación de vapor de agua a metano en el rango de 3.5-4.5. El gas que sale del reformador tiene una composición aproximada de 76% H₂, 12% CO, 10% CO₂, y 1.3% CH₄ (base seca) [Kirk- Othmer, 1984].

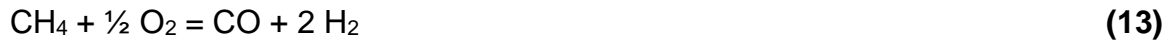
En el siguiente paso el CO es convertido a CO₂ e H₂ (reacción 2), mediante la reacción de intercambio de vapor de agua (o WGS, water gas shift). Esta reacción es conducida sobre un catalizador a 350-450°C. Aproximadamente 94% del CO en el gas de síntesis reacciona vía la reacción WGS [Kirk-Othmer, 1984]. Los gases de producto son enfriados fuera del reactor produciendo vapor de agua y enviados a un segundo reactor de cama fija pero ahora a más baja temperatura (200°C) para completar la reacción de intercambio de agua sobre un catalizador.

El principal subproducto proveniente de los reactores de intercambio es CO₂, el cual es removido mediante una unidad de absorción con aminas. El agua es removida, quedando como producto final el H₂ y en mínima proporción CH₄ con solo ppm de CO y CO₂.

1.5.2 El Proceso de Oxidación Parcial (Partial Oxidation, POX).

Una alternativa para producir gas de síntesis es el proceso de oxidación parcial. En la oxidación parcial (POX) el combustible reacciona con oxígeno puro para producir el gas de síntesis, por medio de una reacción exotérmica que se realiza a elevadas temperaturas (1250-1500 °C). Los pasos de éste proceso son similares al de reformado de vapor. Normalmente el O₂ requerido por el proceso proviene de una unidad de separación de aire, dichas unidades consumen una gran cantidad de energía.

En el método de oxidación parcial se utiliza oxígeno puro a condiciones de presión y temperaturas elevadas que permiten oxidar el gas natural. El proceso de oxidación parcial (POX) oxida la materia prima (generalmente metano) directamente en una reacción de un solo paso.



Esta reacción de oxidación parcial, compite con la de oxidación total:



Para prevenir la reacción de oxidación total (14) y los depósitos de carbono, se utilizan altas temperaturas de reacción. Se requieren de tiempos cortos de residencia y un estricto control en la alimentación de oxígeno que mantenga la relación estequiométrica deseada [MPR, 2005]. La tecnología del proceso de oxidación parcial de hidrocarburos (POX) para la producción de hidrógeno no es nueva, ha sido establecida a escala industrial desde los años cincuenta [PEC 1999]. Este proceso requiere de un cuidadoso control y diseño de reactores especiales para facilitar el intercambio de calor y mezclado de reactantes, con el fin de prevenir fugas térmicas o posibles explosiones debido a la naturaleza exotérmica del proceso. En general este proceso presenta diversas ventajas como el bajo consumo de energía (ya que la reacción de oxidación parcial es exotérmica), arranque rápido, pequeños reactores, altas conversiones (alrededor del 90%) y selectividades a H_2 (superiores a 90%) y bajos tiempos de residencia.

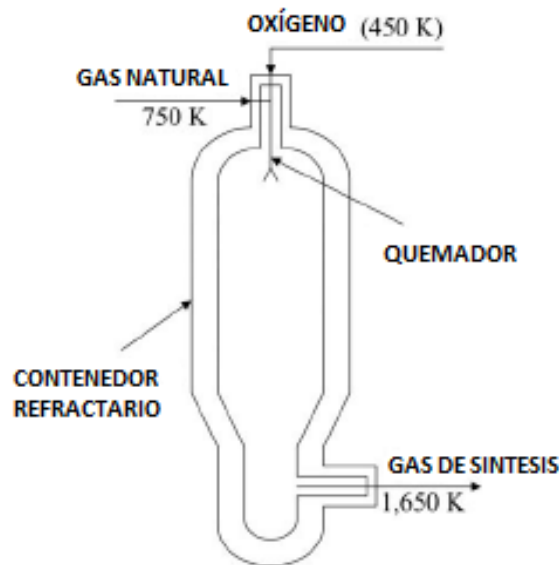


Figura 4. Reactor para el Proceso de Oxidación Parcial (Tindall, 1995).

En comparación con el método de reformación de vapor, el reactor utilizado en oxidación parcial es mucho más simple (Figura 4). En la Figura 4 se observa como el gas natural (previamente precalentando) y el oxígeno son alimentados al reactor, donde se mezclan para ser quemados y reaccionar en el reactor de difusión turbulenta. En este método la energía consumida es baja debido a que la reacción es exotérmica, sin embargo la temperatura exterior es muy alta (hasta 1500 °C) que representa un factor de riesgo [PEC, 1999].

La mayor desventaja de este proceso es la de requerir de una fuente oxígeno de alta pureza para la alimentación del reactor y producir CO₂ de acuerdo a la reacción (14). Por lo tanto, a menudo se requiere de una planta de oxígeno “en sitio”, ya que el aire no puede usado debido a que se necesitaría una planta de purificación para la eliminación de N₂ el cual haría este proceso muy poco viable económicamente. Además 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 muy alta.

La eficiencia de este proceso depende de la conversión del gas natural a hidrógeno y monóxido de carbono, así como la de la recuperación de calor producido por el gas de síntesis. 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 carbón u otros subproductos (en caso de utilizar POX-catalítico).

Existe un proceso de oxidación parcial que se distingue por su desarrollo y viabilidad económica: la oxidación parcial catalítica. En este proceso la reacción POX se lleva a cabo con la producción de gas de síntesis (13), en comparación con el proceso de oxidación parcial no catalítica, este proceso tiene generación mínima de carbón u otros productos innecesarios debido a la acción de los catalizadores.

La oxidación parcial catalítica se puede producir mediante dos rutas (Figura 5): la primera, la ruta directa que es mediante la reacción de oxidación parcial del metano y la segunda siendo la ruta de dos pasos. En esta última, la primera reacción es la oxidación total del metano y a partir de aquí mediante la reacción de reformación de vapor o de reformación de dióxido de carbono se obtiene el gas de síntesis. La mayoría de las investigaciones giran en torno a la ruta directa, en esta los principales avances se dan en investigaciones utilizando reactores de cama fija con catalizadores como Pt, Ru, Rh, Ir, Ni, Co u otras tierras raras con soportes de Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂ entre otros, obteniendo conversiones del CH₄ mayores al 90% y rendimientos a H₂ del 94 al 99%. En últimas fechas, también se han estudiado reactores tipo monolito y de lecho fluidizado, en los cuales se reportan rendimientos a H₂ mayores del 95% [PEC, 1999, Paturzo et al 2003].

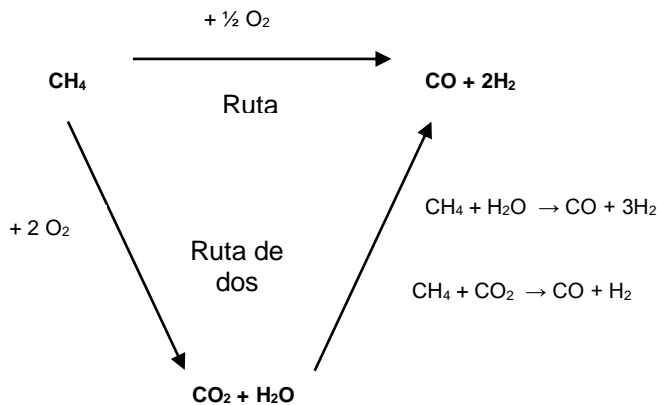


Figura 5. Oxidación Parcial Catalítica, ruta directa y de dos pasos (PEC,1999).

Entre los procesos establecidos comercialmente que utilizan oxidación parcial se encuentran principalmente el Texaco y el Shell [Ullmann's Enc. 2002]. Estos procesos se llevan a cabo mediante una combinación del proceso de oxidación parcial con el proceso de gasificación de carbón, por lo cual involucran reacciones como la de gasificación del carbón por vapor de agua y la reacción de desplazamiento de agua (water gas shift), adicionalmente a la de oxidación parcial. Estas tecnologías utilizan sistemas de intercambiadores de calor para recuperar energía. En general se produce vapor sobrecalentado a presiones de 10-14 MPa mediante la utilización de turbinas de vapor para la generación de energía. La desventaja de este sistema de recuperación es la baja eficiencia energética causada por inevitables pérdidas, asociadas con las bajas temperaturas del vapor (por debajo de los 600°C) y las altas temperaturas del gas de síntesis (arriba de los 1200°C).

1.5.3 El Proceso de Reformado Autotérmico (ATR).

Es una combinación del reformado de vapor y la oxidación parcial. De manera general el proceso está integrado por una sección de precalentamiento del gas, un reactor (reformador autotérmico) con una sección de recuperación de calor y una unidad de separación del gas. La mezcla del gas natural, el oxígeno y el vapor es alimentada al reactor. La reacción de oxidación parcial ocurre en una zona de combustión y después los productos pasan a través de un lecho catalítico, donde se llevan a cabo las reacciones de reformado [Christensen, 1994]. El calor necesario para la reacción de reformado es aportado por la de oxidación parcial usando oxígeno o aire. Las temperaturas son moderadas (950-1050 °C).

1.5.4 El Proceso de Gasificación de Carbón, Residuos de Petróleo y Biomasa.

Consiste básicamente en la oxidación parcial de los combustibles, con la particularidad de que en muchas ocasiones se suministra también vapor al reactor. Los gasificadores pueden ser de lecho fijo, lecho fluidizado o de arrastre de flujo. Pueden tener muy diversas características: como oxidante se

puede usar oxígeno o aire, temperaturas de operación hasta de 1350 °C, presiones entre 0.1 y 7 MPa, alimentación de combustible por vía húmeda o seca, enfriamiento del gas de síntesis por medio de una unidad de apagado térmico con agua o por medio de intercambiadores radioactivos y convectivos y con o sin depuración de gas. Debido a la economía de escala solo se considera rentable la gasificación para grandes plantas [Conde et al, 2008].

La tecnología de gasificación se ha desarrollado de forma comercial, principalmente con la producción industrial de amoníaco, poligeneración industrial (electricidad, vapor y compuestos químicos) y centrales eléctricas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC).

1.5.5 Comparación entre los procesos convencionales para la producción de gas de síntesis.

Es importante para esta investigación hacer un análisis comparativo de manera general entre los procesos convencionales de producción de hidrógeno a partir de gas natural. Basados en los datos de la Tabla 2 y lo anteriormente descrito se resaltan los siguientes aspectos.

A diferencia del ATR y POX, SMR tiene una instalación muy voluminosa, sin embargo este método es el más usado como resultado de la alta relación H₂/CO y alta eficiencia sobre todo en volúmenes grandes de producción. Comparando ATR y POX, este último tiene un sistema más pequeño de remoción de CO₂ y no usa un catalizador (POX no catalítico), lo cual hace a POX un proceso más compacto, rápido y con alta densidad energética (factible de tener aplicaciones en celdas de combustible). Sin embargo, ATR posee el reactor más económico y una sección de recuperación del calor que POX no tiene.

Tabla 2. Características de la Producción de Gas de Síntesis a partir de Gas Natural

Proceso	Condiciones de Operación		H ₂ /CO	Eficiencia
	Temperatura °C	Presión (bar)		
SMR	750-900	15-40	3 a 5	83%
ATR	850-1050	20-40	1.6 a 2.65	71-74%
POX	1200-1500	20-150	1.6 a 2	70-80 %
POX catalítico	800-1000	10-80	2	>80%

A diferencia del ATR y POX, SMR tiene una instalación muy voluminosa, sin embargo este método es el más usado como resultado de la alta relación H_2/CO y alta eficiencia sobre todo en volúmenes grandes de producción. Comparando ATR y POX, este último tiene un sistema más pequeño de remoción de CO_2 y no usa un catalizador (POX no catalítico), lo cual hace a POX un proceso más compacto, rápido y con alta densidad energética (factible de tener aplicaciones en celdas de combustible). Sin embargo, ATR posee el reactor más económico y una sección de recuperación del calor que POX no tiene. Existe la opción de POX catalítico el cual trae consigo reducción de costos de hasta el 30% en comparación con el método de reformación [PEC, 1999], evita la depositación de carbón y se realiza a temperaturas de operación más bajas que el POX no catalítico, además de disminuir el tiempo de residencia.

En general para todos los procesos mencionados las presiones de operación dependerán del uso futuro a que está destinado el gas de síntesis. Una de las principales ventajas del proceso POX es que es un proceso exotérmico, de ahí su ahorro energético, como se puede observar en la Tabla 2 su eficiencia es aceptable y tiene un arranque rápido (start-up). Estas características hacen al proceso POX idóneo para ser utilizado en la generación de hidrógeno para celdas de combustible, ya sea en aplicaciones móviles o distribuidas, donde un rápido inicio y el ahorro energético son clave en el desarrollo de estas tecnologías emergentes [Wilhelm et al., 2001]. En base a estas aseveraciones, se encuentra en el proceso de oxidación parcial (POX) y sus variantes (POX catalítico) grandes posibilidades de desarrollo, por lo tanto la presente investigación se concentrará en este proceso buscando mejorarlo con el fin de hacerlo más eficiente.

II. EL PROCESO POX-MeO PARA LA PRODUCCIÓN DE H_2 .

2.1 EL CONCEPTO POX-MeO

El proceso de oxidación parcial de metano descrito anteriormente, presenta como principales inconvenientes las altas temperaturas de reacción y la necesidad de proveer oxígeno puro al proceso, estos inconvenientes hacen al proceso económicamente poco factible. En base a esta problemática surge el planteamiento que a continuación se describe.

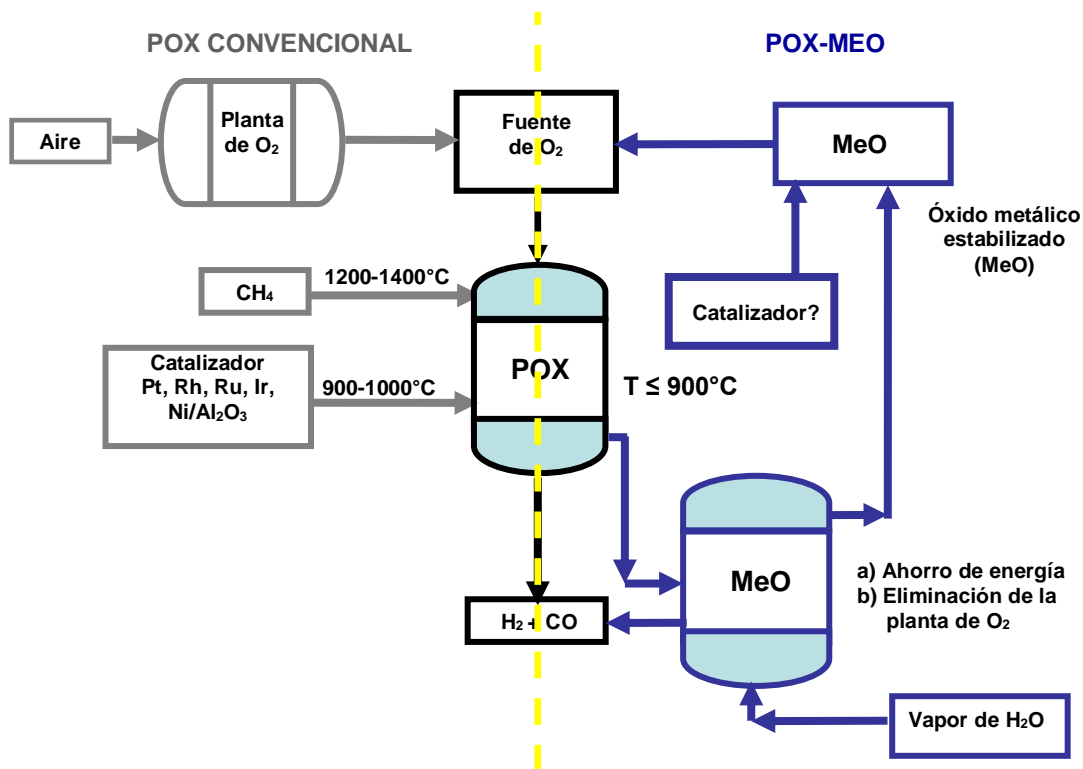
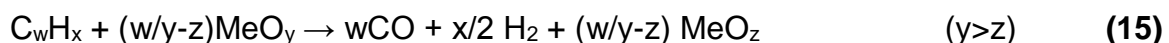


Figura 6. Diagrama comparativo Proceso POX vs POX-MEO.

Una opción para llevar a cabo la reacción de oxidación parcial de metano (reacción 13) es la de proveer el oxígeno necesario para esta reacción mediante el uso de un óxido metálico (MeO). En este concepto el oxígeno es liberado de este óxido metálico dentro del reactor proporciona el oxígeno necesario para la producción de hidrógeno. Una gran ventaja de este concepto es que en este caso se prescindiría de la planta de oxígeno en sitio, que en el proceso POX convencional hace que éste mantenga altos costos de operación. En la Figura 6 se muestra el proceso convencional de oxidación parcial en comparación con el proceso POX-MeO, en el cual se marcan las ventajas en cuanto a la disminución de temperaturas y en general de costos.

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. En el proceso que se propone, esta conversión ocurre debido a que el oxígeno es liberado durante la reducción parcial del óxido metálico. La reacción generalizada para la oxidación parcial a partir de cualquier hidrocarburo es la siguiente:



En la reacción 15 C_wH_x representa un hidrocarburo arbitrario, aunque para esta investigación corresponderá al CH_4 y MeO_y un óxido metálico el cual es capaz de liberar y almacenar oxígeno. La oxidación parcial del hidrocarburo produce monóxido de carbono e hidrógeno, los componentes principales del gas de síntesis además del óxido metálico reducido.

De esta forma, el proceso POX-MEO propuesto para la producción de hidrógeno consiste en general de dos pasos (Figura 7), el primero donde se llevará a cabo la generación del gas de síntesis mediante la adecuada alimentación, compuesta por el metano y el óxido metálico donador de oxígeno, previamente estabilizado para trabajar en multiciclos redox. En un segundo paso el óxido metálico ya reducido es regenerado por medio de vapor de agua, produciendo hidrógeno adicional al obtenido en el paso anterior, además el óxido metálico quedará listo para ser reutilizado en el primer paso, manteniendo un proceso energéticamente eficiente.

De manera general el esquema propuesto para el proceso POX-MEO es el siguiente (Figura 7):

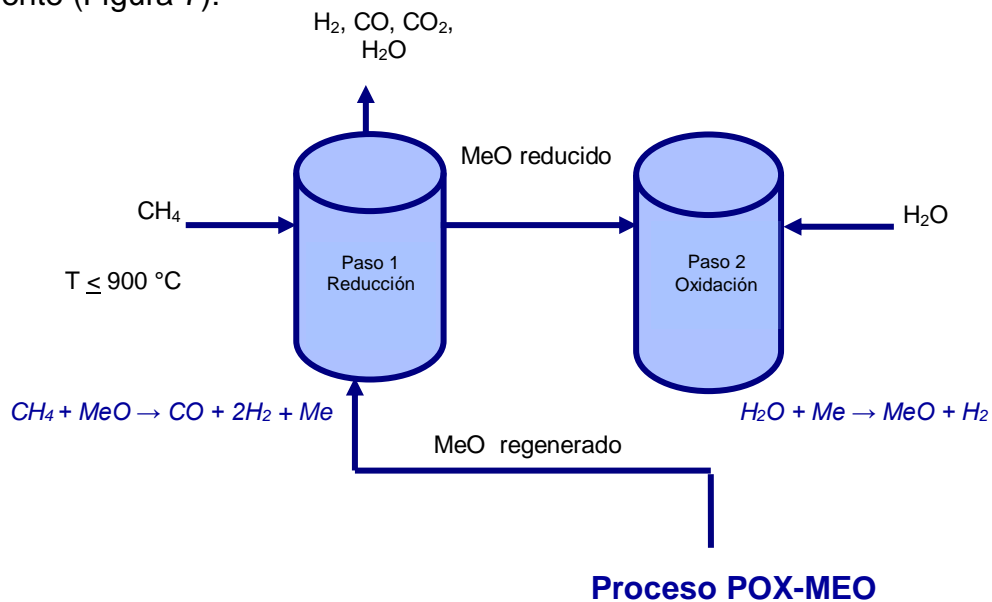


Figura 7. Diagrama del proceso POX-MEO

Tomando como base lo anterior, en esta investigación se desarrollará el concepto POX-MEO estudiando óxidos metálicos bajo los siguientes criterios de selección que garantizan la viabilidad, originalidad y ahorro energético del proceso propuesto:

- Puntos de fusión del metal y de los óxidos metálicos propuestos mayores a $900^{\circ}C$. Esto significa, que tanto el óxido metálico como el

metal reducido, deben de presentar temperaturas de fusión lo suficientemente altas para trabajar en el proceso de oxidación parcial de metano, en este caso buscando tener puntos de fusión por encima de los 900 °C para mantener el metal en estado sólido a las temperaturas de operación del proceso.

- Qué el MeO sea capaz de reaccionar con CH₄ a temperaturas menores o iguales a 900°C en la etapa de reducción.
- Posibilidad de regeneración del óxido metálico con agua. Si el óxido metálico es regenerado con agua a diferencia de con aire, tenemos la posibilidad de producción adicional de hidrógeno, lo cual aumenta la posibilidad de generación de hidrógeno global en el proceso POX-MEO.
- No se hayan estudiado hasta la fecha para este fin.

De esta manera se contribuirá al desarrollo de la economía del hidrógeno en búsqueda de medios energéticos más eficientes que conlleven al logro de mejores niveles de vida para la sociedad.

2.2 ANTECEDENTES Y DESARROLLO DEL CONCEPTO POX-MEO

2.2.1 Óxidos Metálicos como donadores de oxígeno.

La revisión de antecedentes en la literatura reveló que este concepto tiene sus antecedentes en la búsqueda de procesos viables para la generación de gas de síntesis con el fin de eliminar los gasificadores de carbón basados en aire. Desde hace varios años, investigadores como, De Simó [1933], Lewis [1952], Mayland y Clark [1951], Watkins [1961] y Moss [1982] propusieron procedimientos de gasificación basados en dos reactores uno para donación de oxígeno y otro para la regeneración de un óxido metálico. De Simó sugiere un proceso basado en hacer reaccionar metano con ZnO en proporciones estequiométricas en el gasificador para producir un gas de composición aproximada de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación de 2:1. Los productos restantes eran: metano sin reaccionar y zinc elemental. El zinc elemental que sale del gasificador como vapor es condensado más tarde dejando solo el gas de síntesis como gas de producto. El zinc elemental es entonces reoxidado a ZnO (en estado sólido) haciendo pasar aire en un contenedor por separado y es entonces reciclado de nuevo al gasificador para proveer de nuevo de oxígeno a las reacciones de gasificación. En este proceso el gas de síntesis es virtualmente libre de nitrógeno. Otros metales que De Simó [1933] propuso como donantes de oxígeno fueron: hierro, cobre, cromo, níquel y manganeso. Para estos metales, en ambos casos la oxidación y reducción tendría lugar en fase sólida en lugar de involucrar un cambio de fase como en el caso del zinc.

Mayland y Clark [1951] proponen un método de reacción usando óxido de hierro como agente donante de oxígeno para oxidar parcialmente al metano y producir CO e H₂ a una temperatura aproximada de 900°C. Ellos sugirieron el uso de un

material refractario con una capacidad de transferencia calórica alta con el fin de proporcionar un mejor control de la temperatura en el regenerador y transferir calor al gasificador. Uno de los materiales que sugirieron fue la cal. También ellos reportaron experimentos en los cuales se maximizó la conversión a gas de síntesis con una relación de H_2/CO de 2.

Lewis [1952] propuso mejoras a los procesos de gasificación a partir de un agente donante de oxígeno. Entre estas mejoras incluyeron el uso de un reactor de lecho fluidizado y el uso de métodos más eficientes de contacto entre el metal oxidante con el metano. Lewis pronosticó el uso de óxidos de cobre, hierro, manganeso y titanio como materiales donantes de oxígeno potenciales cuando son operados a temperaturas mayores de $900^\circ C$. En su patente, Lewis [1952] revelo el uso de camas empacadas para el contacto del material donante de oxígeno con combustibles como el metano. De acuerdo a su experiencia, el uso de camas empacadas para tal contacto fue la razón por la cual fue difícil el control de la reacción de oxidación debido al exceso de oxígeno el cual estaba disponible para reaccionar bajo las condiciones de una cama empacada.

En 1982 Moss sugirió el uso de sulfato de calcio como donante de oxígeno en el reactor de gasificación a una temperatura de operación de entre 850 a $1150^\circ C$. El propuso el uso de combustibles sólidos y líquidos, así como hidrocarburos gaseosos. Moss reportó que la velocidad de gasificación del carbón proveniente de madera pulverizada con el sulfato de calcio era grandemente favorecida en presencia de hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, y/o dióxido de carbono. Establece un mecanismo por el cual estos compuestos promovían la transferencia de oxígeno de un agente donante al combustible. En el proceso de gasificación propuesto por Moss [1982], el sulfato de calcio era reducido a sulfuro de calcio dentro del gasificador. La gasificación de combustibles con sulfato de calcio es altamente endotérmica. El sulfuro de calcio era regenerado de nuevo a sulfato de calcio en un regenerador mediante una reacción altamente exotérmica mediante el uso de aire. De esta manera, el gas de síntesis producido no contenía nitrógeno excepto aquel generado por el combustible. Moss [1982] predijo el uso del óxido de calcio para fijar los compuestos de azufre en el gas producido.

La investigación bibliográfica también reveló el uso potencial de pequeñas cantidades de cerio en la presencia de metano para promover la producción de monóxido de carbono e hidrógeno. Babich [1999] argumenta que a temperaturas mayores o iguales a $650^\circ C$. Por lo tanto, a temperaturas menores de $750^\circ C$ el óxido de cerio es un promotor ideal para la conversión de metano en CO y H_2 .

Dentro de los antecedentes más significativos se encuentran las investigaciones de Otsuka y Takenaka, el grupo propone la reducción del óxido metálico con metano y la posterior reoxidación del metal utilizando vapor de agua, en un principio para el óxido de cerio [1998], aunque más adelante se enfocan en el

óxido de hierro [2004]. En ellos encuentran a dichos óxidos capaces de funcionar para el proceso propuesto y proponen algunas mejoras al material mediante la adición de algunos cationes, no obstante estudios más detallados en cuanto a conversiones y comportamiento del material son necesarios para complementar la descripción del mismo.

El proceso POX-MeO tiene en sí su origen en las aportaciones originales del grupo de Otsuka et al [1998], quienes reportan un método para llevar a cabo la conversión selectiva de CH_4 a H_2 y CO con una relación de 2, mediante reacción en sólido-gas entre el metano y el óxido de cerio (CeO_2). Ellos indican que ésta reacción es mejorada en altas proporciones mediante la adición de Pt como catalizador, además evitan los depósitos de carbón. Así mismo concluyen que el paso determinante del mecanismo de reacción es la formación de hidrógeno, el cual involucra la recombinación de átomos de hidrógeno y la desorción del mismo. Por otro lado Otsuka et al [1998] indican que para poder llevar a cabo una oxidación parcial, tiene que existir una reducción parcial del material donador de oxígeno.

El grupo de Otsuka y Takenaka [2001, 2004] publican más adelante estudios relacionados con producción de hidrógeno a partir de metano mediante reacciones redox. Proponen al óxido de hierro y al óxido de indio como materiales donadores de oxígeno. Específicamente dopan al óxido de hierro con Cr y Ni, encontrando que el cromo prevé la sinterización del óxido, a la vez que el níquel mejora la reacción de oxidación a bajas temperaturas presentando un incremento en la formación de hidrógeno.

Estudiando más a fondo el efecto estabilizador del cromo, se indica que éste se debe a la estructura espinel que forma con el óxido de fierro. Del mismo grupo de investigación Takenaka reporta un efecto estabilizador del Mo y Rh en el óxido de hierro al ser sometido a ciclos redox $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, reportándose que la producción de hidrogeno disminuye un 25% después del tercer ciclo y hasta 50% durante el quinto ciclo, finalmente se muestran signos evidentes de perdida de actividad del óxido metálico.

Kang y Wang [2003] proponen un grupo de materiales de tierras raras (Ce, Tb y Pr) que funcionan como dopantes del óxido de hierro con el fin de tener un material que libere y almacene oxígeno, durante un proceso de oxidación/reducción de metano y vapor de agua. Sin embargo, a pesar que la adición de los catalizadores mejora el proceso de liberación de oxígeno estos son envenenados por el carbono. La oxidación con agua presenta una posibilidad clara de mejorar esta problemática.

De esta forma, R. Sime et al. [2003] proponen una nueva tecnología para la producción de hidrógeno denominada "Proceso Redox". Este proceso se basa en un ciclo de reducción y oxidación de óxidos metálicos, en particular propone al óxido de hierro. En la primera etapa el óxido metálico se reduce usando gas

combustible, el material fue reoxidado en la segunda etapa por vapor de agua. R. Sime et al., realizan un análisis comparativo de los resultados modelados con los datos experimentales para el proceso propuesto, encontrando alta correspondencia entre los datos experimentales y su método, a su vez trabajó con un estudio de costos con lo que concluye que este proceso realmente proporciona avances en materia económica.

Por otro lado, en específico el concepto de material donador y almacenador de oxígeno ha sido estudiado por G. Ruthenberg et al. [2003], Lin et al. [1997], L. M. Van der Zande [2002] entre otros. Ellos han demostrado que la selectividad de la deshidrogenación de alcanos a temperaturas de 400 a 700°C es posible usando metales soportados en óxidos metálicos como catalizadores, mediante el análisis de ciclos redox. Sin embargo encontraron que al trabajar a altas temperaturas de reacción el material se sinteriza y se desactiva.

La producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de metano y agua en dos pasos mediante el denominado proceso “Reformado de metano termoquímico” es un tecnología que ha sido estudiada en el campo de la energía solar [Kodama, 2003]. Este proceso ha sido estudiado mediante el uso de óxidos metálicos como agentes donadores de oxígeno (oxygen carriers). En el cual, por medio de un proceso de dos pasos el óxido es reducido con metano y posteriormente reoxidado con agua. Ejemplos de estas investigaciones las tenemos en Pantu et al. [2000] quien trabajo con óxidos de Ce-Zr, Steinfeld et al. [1998] y Kodama et al. [2002] con óxidos base hierro y otros, en especial Kodama et al [2000] y Shimizu et al. [2001] quienes trabajaron con óxidos de tungsteno, de indio y de estaño.

Con respecto al WO_3 lo proponen como óxido metálico donador de oxígeno (oxygen carrier) estabilizándolo con óxido de zirconio, el cual en la etapa de reducción a temperaturas por encima de los 900°C presenta un buen desempeño en la producción de gas de síntesis, no obstante evidencian la presencia de carburos de tungsteno que van provocando pérdida de actividad del proceso cíclico. Además no presentan resultados de la etapa de oxidación ni de la morfología del material después de haberse sometido a ciclos redox.

Por otro lado investigadores Koyoung-Soo Kang et al. [2010]) evalúan ferritas de cobre estabilizadas con óxidos de circonio y ceria, mientras Evdou A. et al. [2010] lo hacen con perovskitas de lantano y estroncio, con el fin de establecer estos compuestos como donadores de oxígeno. Koyoung-Soo Kang et al. [2010] presentan altas conversiones de metano (87%) y selectividades de hasta un 81%, pese a estos resultados se evidencian claros signos de sinterización de los materiales. Evdou A. et al. [2010] encuentran que al adicionar pequeñas cantidades de NiO (5%) al sistema $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ aumentan la reactividad hacia la descomposición del metano y selectividad hacia gas de síntesis en comparación a las perovskitas $LaFeO_3$ y $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$.

A su vez, Dai X. et al. [2008] trabaja con perovskitas base hierro y cobalto y sustituidas con elementos como lantano y estroncio mejorando las selectividades a CO con $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ al sustituir los sitios activos A-B de la perovskita aunque su estabilidad estructural sufre un decremento, además de que se capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno es muy limitada.

De manera general el problema de la estabilización del material donador de oxígeno (carrier de oxígeno) se manifiesta como problemática principal en todos ellos además de lograr las reacciones planteadas en el proceso en cuestión con elevadas conversiones y rendimientos.

El uso de óxidos metálicos como donadores de oxígeno también ha sido reconocido y estudiado para sus aplicaciones en Chemical Looping (CL). El llamado proceso de Chemical Looping consiste en un primer paso en la oxidación de hidrocarburos mediante un óxido metálico para generar calor, CO_2 , vapor de agua y el metal reducido. En un paso intermedio el agua es condensada y el CO_2 secuestrado. En el segundo paso el metal reducido es reoxidado, ya sea con aire o con vapor de agua (Mattisson et al. [2003]).

Desde la década de los noventa Ishida et al. [1999] investigan a óxidos como el NiO, CoO, Fe_2O_3 , MgO e YSZ con respecto a su reactividad en $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ e H_2/Aire y sus efectos en cuanto a la capacidad de regeneración especialmente cuando son mezclados con materiales como la Al_2O_3 y TiO_2 [Ishida et al. 2001, 2002]. A su vez Adánez, et al. [2003] y otros grupos como el de Mattisson et al. [2003] han investigado el comportamiento como donadores de oxígeno a los óxidos de Cu, Ni, Mn, Co y Fe para ser utilizados en el proceso de CL, sometidos a ciclos redox. Dichos óxidos fueron estabilizados con Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 . Ellos encontraron que SiO_2 y el TiO_2 fueron los mejores estabilizadores para los óxidos de cobre, mientras que para el hierro y el manganeso la alúmina y la zirconia y para el níquel la zirconia y el TiO_2 . Sin embargo, estas investigaciones han sido realizadas a altas temperaturas (mayores a 800°C) y por supuesto el objetivo principal en este caso es la captura del CO_2 mediante un proceso energético eficiente y no la producción de hidrógeno como lo es la presente investigación, además para CL la oxidación es total esencial, mientras que la parcial es la más importante para el caso del proceso POX-MEO.

2.2.2 Óxidos mixtos.

El uso de óxidos mixtos tiene distintas funciones en el material que se pretende utilizar en esta propuesta. Se parte de un óxido metálico donador de oxígeno, el cual probablemente necesite de otro material (otro óxido metálico) que le permita ya sea promover menores temperaturas de liberación de oxígeno de

red o evitar la sinterización del MeO y brindarle con esto estabilidad térmica o bien adicionar algún otro material que le permita promover la reacción de POX.

Frecuentemente los óxidos mixtos son utilizados en procesos de oxidación catalítica selectiva como nos indican Shin [1999], Poulston [1998] y Miyasaki [2003]. Estos catalizadores son a menudo preparados mediante mezclas físicas de sus componentes activos y otros óxidos metálicos como aditivos. De acuerdo a investigaciones realizadas por Shin, et al. [2000] reportan como componentes activos al MoO_3 y V_2O_5 como óxidos metálicos aditivos al Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , P_2O_5 y Bi_2O_3 , exhibiendo estos una variedad interesante de propiedades físicas y químicas. Muestran que cuando las mezclas físicas V_2O_5 y Bi_2O_3 son calentadas a bajas temperaturas (300-600°C), los cuales no causan transformaciones de fase en los óxidos, desprenden o absorben oxígeno en forma reversible, de tal forma que la reoxidación de los materiales procedía mucho más rápido que la liberación de oxígeno. El contacto efectivo entre las dos fases de óxidos parece ser un factor importante para la relación que existe entre las dos fases de óxidos y el desprendimiento de oxígeno inter-cristalino a más bajas temperaturas que las de cada uno de los óxidos por separado. La participación del oxígeno inter-cristalino es ampliamente reconocida en muchos procesos de oxidación selectiva. Estos catalizadores se caracterizan por donar sus oxígenos inter-cristalinos u oxígenos de red para formar parte de las reacciones de oxidación.

La interacción entre diferentes óxidos metálicos puede promover la evolución del plano del oxígeno en red por mezcla física. Delmont et al. [1986, 1990] observaron una sinergia en la actividad catalítica cuando fue correlacionada con las características en la evolución del oxígeno en las mezclas de MoO_3 - α Bi_2O_3 , MoO_3 - α Sb_2O_4 y MoO_3 - α BiPO_4 . Ellos sugieren que los componentes en red de estos pares de óxidos actúan como donadores de oxígeno al activo MoO_3 en la reacción de la oxidación selectiva del isobutano y N-etilformamida deshidratada. Un desarrollo promocional del oxígeno en red fue también sugerido en la mezcla física del MoO_3 y V_2O_5 . Estudios realizados por Kuang et al. [2000] y Shin et al. [2000], han demostrado que la naturaleza del oxígeno en la superficie del óxido es uno de los principales parámetros que influyen en la selectividad catalítica en procesos de oxidación selectiva, especialmente en los óxidos formados por metales de transición (debido al comportamiento de sus electrones de valencia). En estas reacciones catalíticas ciertas mezclas de óxidos metálicos renuncian a sus oxígenos en red para tomar parte en la reacción de oxidación y el catalizador reducido puede absorber oxígeno de la fase gas y transformarlo en oxígeno en red otra vez.

2.2.3 Estabilidad térmica (redox).

Una de las propiedades que debe tener el óxido metálico donador de oxígeno en particular es su estabilidad térmica, por esto es importante que el MeO tenga la capacidad de resistencia a ciclos de oxidación-reducción a elevadas

temperaturas. Esta etapa es básica para el rendimiento y trabajo cíclico del material ya que finalmente esta característica se verá reflejada en la viabilidad económica del proceso.

Sobukawa et al. [2003], presentan un recuento del desarrollo de las soluciones sólidas de Cerio-Zirconia como materiales donadores de oxígeno para la catálisis auto promovida, en su uso como catalizadores de tres vías; evitando así contaminaciones atmosféricas por CO, HC, y NO_x.

En estas investigaciones se encontró que el almacenamiento de oxígeno para el óxido de cerio ocurría en atmósferas ricas en oxígeno y la liberación en atmósferas con poca cantidad de oxígeno. Por otro lado la zirconia fue adicionada al óxido de cerio encontrando que esta mejoraba el crecimiento de grano y le daba estabilidad térmica al material. Se mejoraron las propiedades utilizando el cambio de la reacción en estado sólido por métodos como el de impregnación. Más adelante se aporta un concepto nuevo, el de “barrera difusional”, el cual permite entender el mecanismo por el cual se inhibe el crecimiento de grano a altas temperaturas, mediante barreras de alumina entre las capas del óxido.

Paralelo a las investigaciones anteriores, Nagai et al. [2002] prepararon materiales a partir de óxidos de cerio y óxidos de zirconio por diferentes tipos de síntesis los cuales fueron: precipitación y coprecipitación. Ellos demuestran una clara relación entre la estructura del material (enlaces de cerio y zirconio), incrementando la capacidad de almacenar o liberar oxígeno en relación directa con la homogeneidad del material, a su vez demuestran que el área superficial no está relacionada con esta capacidad.

Kang y Wang (2003) proponen una serie de óxidos de Ce, Tb y Pr dopados con hierro, los cuales están diseñados para abastecer y almacenar el oxígeno durante un proceso de reacción de dos pasos reduciendo con metano y oxidando con agua. En la primera parte se lleva a cabo la oxidación de metano produciendo hidrógeno y CO, en la segunda se absorbe el oxígeno del vapor de agua y se regenera el óxido a Fe_xCe_{1-x}O_{2-γ}, contando con la producción adicional de hidrógeno.

Otsuka y Takenaka [2004] establecen que la adición de cationes metálicos como Al, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Zr o Mo evitan la sinterización de óxidos de hierro sometidos a ciclos redox (reducción con hidrógeno y metano y oxidación con agua), a su vez agregar especies metálicas como el Cu, Ni, Pt y Rh promueven la reactividad del óxido de hierro a bajas temperaturas. Comprobando la producción de hidrógeno mediante el óxido de hierro. Sin embargo, estos materiales propuestos muestran un claro desgaste comparados con el primer y el tercer ciclo redox en cuanto a pérdida de área superficial y reactividad a muy bajas temperaturas de operación.

En general el grupo de Otsuka ha estudiado el comportamiento del óxido de hierro en específico, mostrando resultados de hasta siete ciclos redox. A pesar de esto presenta evidencia clara de sinterización desde el segundo ciclo al mostrar datos de una significativa disminución en el área superficial y signos de sinterización del material al mostrar imágenes de SEM donde se observa un notable crecimiento de las partículas. Además presenta materiales reducidos a partir del Fe_3O_4 de la forma FeO_x por lo que la conversión que presenta del material es menor que para el Fe metálico.

Como se comentó anteriormente en el proceso conocido como “Reformado de metano termoquímico” se plantea la estabilización de los óxidos metálicos como el óxido de hierro, el óxido de zinc y el óxido de tungsteno por medio del óxido de zirconio entre otros (Kodama, [2000, 2002, 2003], Pantu et al. [2000], Steinfeld et al [1998], Shimizu et al [2001] entre otros).

En recientes estudios obtenidos por Sosa et al. [2005], dos opciones para lograr la estabilidad térmica del CuO fueron identificados, el primero consiste en el uso de una barrera difusional utilizando al ZrO_2 (50%mol) para prevenir la sinterización del óxido durante los ciclos redox. La otra opción consistió en crear una fijación del CuO mediante una estructura química estable que permita la inhibición de la nucleación de la partícula y la movilidad para prevenir la sinterización del material, mediante una estructura tipo espinel del tipo CuAl_2O_3 . Esta espinel producto del óxido mixto cobre-alumina presenta estabilidad al ser sometida a ciclos redox.

De la misma forma De Los Ríos et al. [2005] proponen al TiO_2 como agente estabilizador del óxido de cobalto mediante la fijación del Co mediante la formación de una estructura de tipo espinel Co_xTiO_y para ser usado como material donador/almacenador de oxígeno para aplicaciones en los procesos POX-MeO y CL. El espinel Co_2TiO_4 es sometido a ciclos redox de H_2 /Aire, en base a los análisis de rayos x y microscopia electrónica de barrido de las muestras antes y después de ciclos, se establece la estabilidad del Co_2TiO_4 evitando la sinterización del material.

El grupo de Sosa et al. [2009] sintetizan por coprecipitación óxidos de Fe-CeZr con y sin impregnación con Ni con diferentes composiciones estequiométricas evaluando su estabilidad térmica en ciclos redox CH_4 /vapor de H_2O y su selectividad hacia el proceso de oxidación parcial de metano. Encontrando en las muestras Fe-CeZrNi las mejores conversiones hacia la reacción POX específicamente las muestra $\text{Fe}_5\text{CeZr-Ni}$, FeCeZr-Ni y FeCeZr-Ni-i debido a que exhiben mayor capacidad de oxidación al prevenir la depositación de carbono. Estos resultados coinciden con lo reportado por Zhang et al [2008] al evaluar el efecto del Ni en óxidos de cerio-zirconia al concluir que el íntimo contacto entre ellos aumentan la habilidad a la resistencia a la depositación de carbón.

En general el estudio de los óxidos metálicos capaces de donar oxígeno ha girado alrededor de los siguientes temas: estabilidad térmica, es decir la capacidad del material de ser sometido a ciclos redox y continuar funcionando a altas temperaturas, resistencia a la sinterización del material y evitar el envenenamiento del mismo debida a la depositación de carbón, además de elevar la eficiencia y selectividad al proceso y/o reacción establecida como objetivo inicial (POX).

III. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El uso del hidrógeno como portador de energía ha dado lugar a un aumento sustancial en su demanda. Sin embargo, la producción de hidrógeno en un futuro inmediato dependerá de los hidrocarburos como materia prima, debido principalmente a razones económicas; utilizando las abundantes reservas que se tienen de gas natural. De manera adicional, la producción de hidrógeno a partir de fuentes “limpias” o renovables no es todavía, ni se espera sea competitiva por algunos años, debido a que se requieren de avances sustanciales en la investigación en estas áreas.

Es así como a corto plazo, la opción más viable de obtener hidrógeno, es a partir de hidrocarburos en pequeña y mediana escala. Esto permitirá una producción descentralizada de hidrógeno en sitio que permita reducir costos y utilizar potenciales materiales y reactivos más económicos.

La oxidación parcial de metano (proceso POX) es uno de los principales procesos de producción de hidrógeno/gas de síntesis establecidos en la actualidad y se presenta como un opción atractiva a mejorar ya que es superior en su eficiencia energética comparado con el reformado de vapor de agua, debido a su naturaleza exotérmica, además de favorecer su selectividad hacia el gas de síntesis.

El proceso POX-MeO descrito en la sección 2.1 y el aspecto visionario del concepto de un óxido metálico como donador de oxígeno da como resultado una serie de pasos que pretenden mejorar al proceso convencional de oxidación parcial para ser usado a escala industrial.

Considerando que las investigaciones antes mencionadas se han enfocado al óxido de hierro y de cerio principalmente para ser usados en el proceso de oxidación parcial vía un óxido metálico donador de oxígeno (investigaciones de Otsuka y Takenaka,). Sin embargo, estos óxidos no han logrado ser estabilizados térmicamente ya que muestran claras evidencias de sinterización a bajas temperaturas en repetidos ciclos redox. Por lo tanto, la presente investigación pretende contribuir en el estudio del desarrollo de un material innovador, que presente alta actividad hacia la producción de gas de síntesis y ser capaz de mantener ésta durante repetidos ciclos redox.

La presente investigación se concentra en la búsqueda de óxidos metálicos novedosos para ser estudiados bajo el esquema POX-MeO. En este sentido estudios anteriores presentan al óxido de cobalto como un material capaz de ser sometido a ciclos de reducción (H_2/CH_4) y oxidación con aire para ser utilizado en procesos como el de Chemical Looping (Mattison et al, 2003), encontrando que éste presenta un buen comportamiento redox, aunque muestra cierta pérdida de actividad durante varios ciclos redox. Además, el

óxido de cobalto es un material con buenas características de oxidación, ya que es considerado un catalizador para el proceso de oxidación parcial, además de que sus costos son relativamente bajos (Lodeng et al. 2007).

De manera adicional, el uso del tungsteno como material donador/almacenador de oxígeno ha sido ya reportado por Kodama et al. [2000], Shimizu et al. [2001] y Sim et al., [2010] quienes expusieron al óxido de tungsteno a ciclos redox hacia la generación de gas de síntesis usando varios estabilizadores como el ZrO_2 .

Tomando como referente los antecedentes expuestos y al análisis termodinámico de óxidos mixtos de cobalto (sección V en la presente tesis), se propone al tungstenato de cobalto ($CoWO_4$) como material para ser evaluado como óxido donador/almacenador (oxygen carrier) de oxígeno hacia la generación de gas de síntesis mediante el proceso de oxidación parcial POX-MeO. Por otro lado la presente investigación también pretende mejorar la actividad del $CoWO_4$ hacia la oxidación parcial por lo cual se propone promover éste con Ni. Éste metal es reconocido por su acción catalítica hacia la reacción de oxidación parcial como lo reportan Gavalas et al. [1984] y Nakayama et al, [2003] entre otros. Además de evitar la depositación de carbono [Nakagawa et al. 2008].

También en esta investigación se propone el estudio de la promoción del $CoWO_4$ con óxido de lantano, el cual reporta Fonseca et al. [2007] disminuye la velocidad de formación de carbón durante la oxidación parcial además de incrementar la selectividad hacia CO e H_2 favoreciendo la adsorción y descomposición del oxígeno en los materiales al que se le adiciona, mecanismo que favorece la gasificación de especies carbonosas.

El $CoWO_4$, así como promovido con Ni y La_2O_3 , se proponen como materiales, altamente activos hacia la producción de gas de síntesis, térmicamente estables y con la capacidad de utilizados en múltiples ocasiones, evitando la sinterización o desgaste del mismo. El paso de regeneración con vapor de agua abre la posibilidad de producir hidrógeno adicional en la etapa de regeneración del $CoWO_4$ al ser re-oxidado. Además, la posibilidad utilizar el proceso POX-MeO mediante estos materiales abre posible beneficios económicos a escala industrial al proponer temperaturas de trabajo iguales o menores a $900^\circ C$ y evitar una planta de purificación de aire en sitio para proveer el oxígeno, lo cual hace a este proceso presumiblemente más eficiente al bajar costos de operación en comparación con el proceso POX convencional.

Por lo tanto, se considera al $CoWO_4$ y sus promotores (Ni y La_2O_3), trabajo desarrollado en esta investigación, como una aportación innovadora en el estudio de los óxidos metálicos donadores/almacenadores de oxígeno y los procesos que se relacionan al ser sometidos en atmósferas reductoras de hidrogeno y metano y para su oxidación cíclica con vapor de agua.

IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVO

4.1 HIPÓTESIS

Los óxidos mixtos base cobalto se comportan como portadores de oxígeno en los procesos redox cuando se reducen con CH_4 para producir gas de síntesis y se re-oxidan con H_2O para generar hidrógeno adicional.

4.2 OBJETIVO GENERAL

Seleccionar, sintetizar, caracterizar y evaluar óxidos metálicos mixtos base cobalto que trabajen como portadores de oxígeno (almacenar/donar) en los procesos REDOX para la producción de gas de síntesis a partir de metano, que generen hidrógeno mediante su reoxidación con H_2O y que además sean estables térmicamente.

4.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- Seleccionar óxidos mixtos base Co mediante análisis termodinámico.
- Sintetizar óxidos metálicos mixtos base Co: CoWO_4 por reacción en estado sólido y CoWO_4 por precipitación.
- Caracterizar los óxidos metálicos sintetizados por difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Comprobar la estabilidad de los óxidos metálicos hacia los procesos redox mediante pruebas aceleradas.
- Diseñar y montar un sistema de reacción para los procesos bajo estudio.
- Monitorear el seguimiento de reacción de los materiales mediante el gas producto combinando las técnicas de termogravimetría y cromatografía.
- Establecer que reacción o reacciones se presentan durante el proceso redox.
- Comprobar el efecto del Ni y el La_2O_3 en el CoWO_4 como material portador de oxígeno durante la reacción con CH_4 .
- Determinar los parámetros cinéticos aparentes de la reacción tales como: orden de reacción, constantes de velocidad y energía de activación para los diferentes óxidos metálicos sintetizados durante su etapa de reducción con metano.
- Proponer un mecanismo de reacción que explique el comportamiento del material durante el proceso POX-MeO.

V. SELECCIÓN DE MATERIALES Y ANÁLISIS TERMODINÁMICO

5.1 SELECCIÓN DE MATERIALES

Para llevar a cabo la selección de materiales de trabajo, primeramente se utilizaron como base análisis termodinámicos realizados mediante el software HSC Chemistry v. 5.1 [Roine, 2002] utilizando el “módulo de reacción” a una serie de óxidos metálicos, en los cuales se verificó la viabilidad de la reacción en cuestión, es decir su factibilidad de operación en base a los valores obtenidos de la energía libre de Gibbs. Los resultados se presentan en la Tabla 3, donde también se incluyen los valores de ΔH_R y el ΔG_R a 900 °C.

Tabla 3. ΔG y ΔH de óxidos metálicos a 900 °C

Metal	Óxido Metálico	Reacción más probable	ΔH (Kcal)	ΔG (Kcal)
Cr	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ + 3CH ₄ = 2Cr + 3CO + 6H ₂	251.36	16.115
Co	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄ + 4CH ₄ = 3Co + 4CO + 8H ₂	193.59	-132.39
Ni	NiO	NiO + CH ₄ = Ni + CO + 2H ₂	50.580	-28.667
Ti	TiO ₂	TiO ₂ + CH ₄ = TiO + CO + 2H ₂	90.421	11.505
Mo	MoO ₂	MoO ₂ + 2CH ₄ = Mo + 2CO + 4H ₂	126.39	-31.173
Cu	CuO	CuO + CH ₄ = Cu + CO + 2H ₂	30.040	-48.207
Mn	MnO ₂	MnO ₂ + 4CH ₄ = 3Mn + 4CO + 8H ₂	113.20	-47.358
Fe	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ + 4CH ₄ = 3Fe + 4CO + 8H ₂	238.17	-65.973
Ce	Ce ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃ + 3CH ₄ = 2Ce + 3CO + 6H ₂	415.45	171.54
Sn	SnO	SnO + CH ₄ = Sn + CO + 2H ₂	61.438	-21.694
W	WO ₂	WO ₂ + 2CH ₄ = W + 2CO + 4H ₂	127.21	-30.873
As	As ₂ O ₃	As ₂ O ₃ + 3CH ₄ = 2As + 3CO + 6H ₂	138.70	-89.853
Sb	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃ + 2CH ₄ = Sb + 2CO + 4H ₂	139.12	-82.696
V	VO	VO + 2CH ₄ = V + 2CO + 4H ₂	94.954	17.702
Zn	ZnO	ZnO + CH ₄ = Zn + CO + 2H ₂	79.382	-5.866

Analizando las reacciones de la Tabla 3, se hace énfasis en las cuales los valores del ΔG son negativos, lo que significa que termodinámicamente la reacción descrita es favorecida termodinámicamente. Así de los compuestos propuestos en la tabla los óxidos de Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Mo, W, Sn, As, y Sb son factibles de ser estudiados. Debido a su gran toxicidad se descartan el arsénico y el antimonio. Tomando en cuenta los criterios marcados en la propuesta como son, puntos de fusión del metal lo suficientemente altos como para trabajar en estado sólido a temperaturas menores de 900°C, posibilidad de

regenerar el óxido metálico reducido con agua y no haber sido investigados para este proceso, se decide trabajar con los óxidos de cobalto y tungsteno. Particularmente en el caso del cobalto debido al comportamiento que presenta en combinación con otros elementos como el tungsteno y en vista de que el óxido de cobalto solo ya ha sido estudiado con anterioridad se encuentra en la combinación de los dos una excelente posibilidad de estudio.

Tomando como base los criterios de selección marcados en la propuesta, el análisis termodinámico preliminar de selección de óxidos metálicos y la revisión bibliográfica de los antecedentes del proyecto, se trabajará con óxidos metálicos base cobalto en particular con el CoWO_4 ; ya que cumple con los requisitos de selección de ser factible de reaccionar con CH_4 a temperaturas iguales o menores a 900°C y es novedoso pues al ser combinados el óxido de Co y el óxido de tungsteno pueden ser reoxidados con vapor de agua y no se han reportado en la literatura con anterioridad como material donador/almacenador de oxígeno.

5.2 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Los análisis termodinámicos son el antecedente de la experimentación debido a que determinan la viabilidad de las reacciones de oxidación parcial para la generación del gas de síntesis y la regeneración posterior del óxido metálico, así como las temperaturas de operación en el equilibrio.

Los análisis termodinámicos se realizaron mediante el uso del programa HSC Chemistry en las secciones de composiciones al equilibrio y ecuaciones de reacción. Además, con este primer paso se sientan las bases y se justifica el trabajo con los materiales establecidos, planteando el diagrama de reacción de las especies posibles para cada caso buscando la temperatura óptima para producir una relación H_2/CO adecuada.

El análisis termodinámico fue elaborado usando el programa HSC Chemistry 5.1 [Roine, 2002]. HSC calcula la composición en el equilibrio de todas las posibles reacciones que son capaces de suceder dentro de un determinado sistema termodinámico usando la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs. El programa HSC parte de suponer un sistema compuesto por un reactor Batch, el cual se alimenta de una carga de reactivos determinada. A tiempo infinito se asume que la mezcla reactante llega al equilibrio, es decir que la variación de la energía libre de Gibbs con respecto al cambio en el número de moles a una temperatura y presión determinada es “cero”, a lo cual se le conoce como minimización de la energía libre de Gibbs. Así cuando esta condición es alcanzada, en el sistema establecido se pueden determinar las concentraciones de cada especie presente en la mezcla reaccionante en el equilibrio.

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

Como se mencionó anteriormente, la capacidad de reacción del óxido de cobalto con hidrógeno y metano ya ha sido probada y estudiada, desde el momento de ser propuesto como óxido almacenador/donador de oxígeno.

A continuación se verifica la reducción con metano tal como se muestra en la Figura 8, donde se presenta la composición en el equilibrio, en la cual a partir de una alimentación de 1 mol de Co_3O_4 y 4 moles de CH_4 obtenemos a los 900°C una relación H_2/CO de alrededor de 2 y solamente la especie reducida del metal (Co) se presenta como producto además del gas de síntesis a partir de los 800°C .

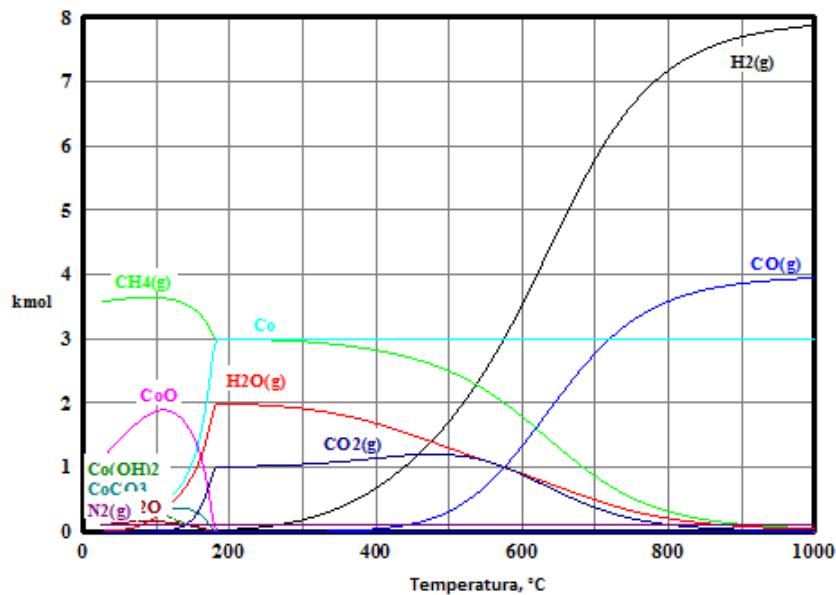


Figura 8. Análisis termodinámico de la reducción con metano del Co_3O_4 .

Sin embargo, al ser reoxidado el Co con vapor de agua para regenerar la fase del óxido metálico base, esta reacción resulta ser termodinámicamente no viable como se puede observar en la Figura 9, en donde se observa que la formación de Co_3O_4 no se presenta a ninguna temperatura.

En contraste en la Figura 10 se presenta la factibilidad de la regeneración del Co_3O_4 con aire, la cual es factible. De esta manera la posibilidad de producir hidrógeno en la etapa de la regeneración con el óxido de cobalto queda descartada.

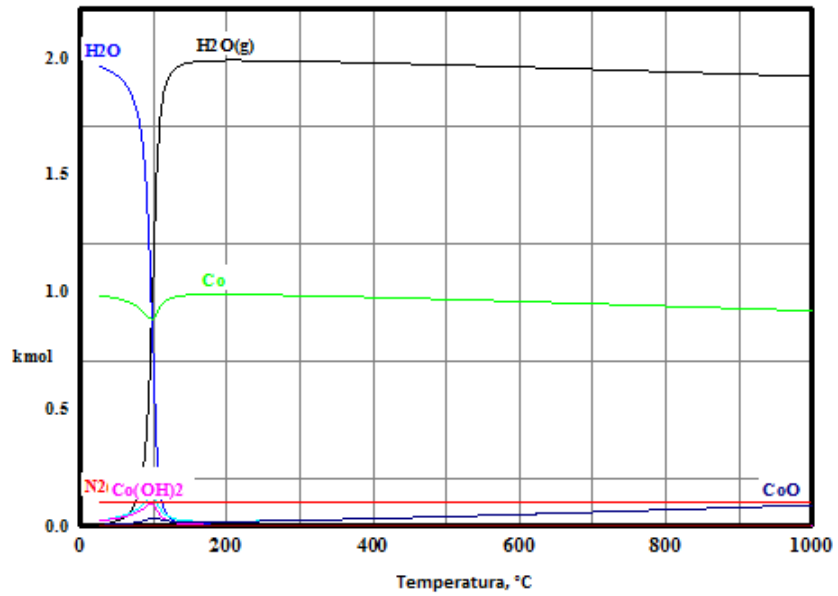


Figura 9. Análisis termodinámico de la oxidación con vapor de agua del Co

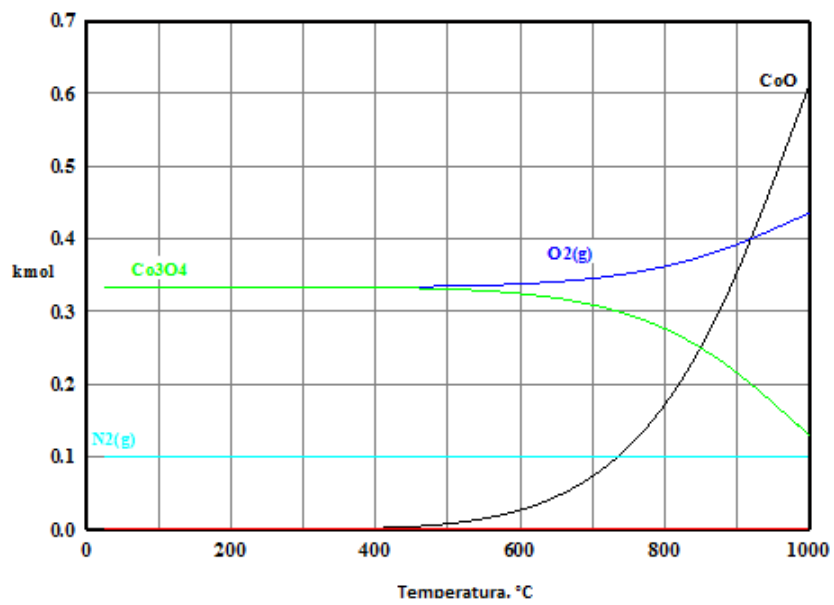


Figura 10. Análisis termodinámico de la oxidación con aire del Co.

Cálculos termodinámicos indican que la reducción del WO_3 con metano y la regeneración del W con vapor de agua son posibles en un amplio rango de temperaturas de 0 a 900°C . Sin embargo, el hecho de que el WO_2 y el WO_3 sean factibles de ser reducidos con metano desde el punto de vista termodinámico, no asegura su uso como donador de oxígeno debido a que durante el paso de reducción que se pueden formar otras especies que inhiben este proceso, particularmente especies carbonosas como carburos de tungsteno.

La Figura 11 presenta la composición en equilibrio de una mezcla inicial de 3 kmol de metano y 1 kmol de WO_3 . Los resultados muestran la formación de WO_2 y carbón (C) como especies sólidas en el rango de 0 a 500°C . Mientras que a más altas temperaturas se van generando carburos de tungsteno (WC) como producto sólido. Este WC es formado probablemente como resultado de una combinación de especies de WO_2 y C. Los resultados anteriores concuerdan con lo reportado por Lofberg et. al. [2000].

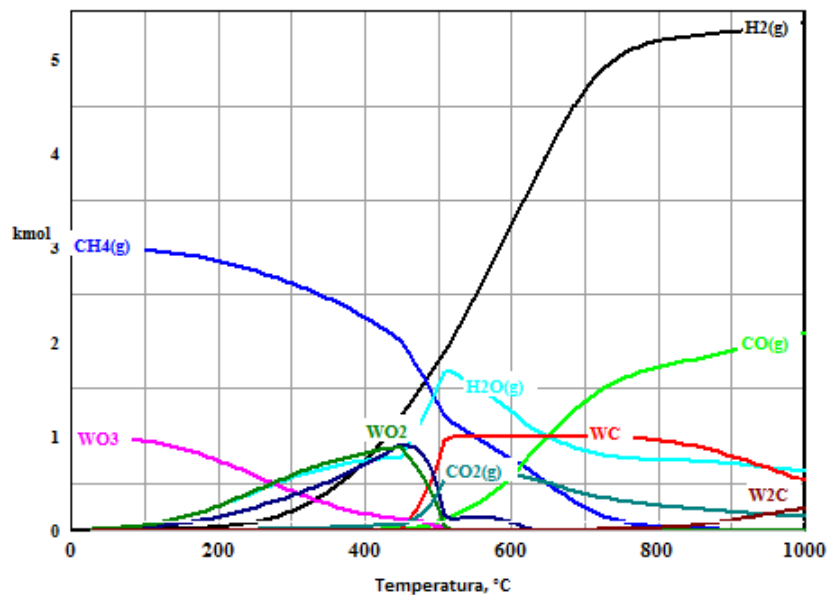


Figura 11. Análisis termodinámico de la reducción con metano del WO_3 .

Como se aprecia en la Figura 11 la producción de gas de síntesis es termodinámicamente posible mediante el uso de WO_3 como óxido donador de oxígeno. Sin embargo, la reoxidación del carburo de tungsteno hacia el óxido de tungsteno utilizando vapor de agua como agente oxidante para producir hidrógeno no es posible en un rango de 0- 1000°C . Los valores calculados para la energía libre de Gibbs tanto para la reacción (16) como para la reacción (17) son positivos para un rango de temperatura de 0 a 1000°C . Además, la regeneración de las especies carbonosas (WC y W_2C) de tungsteno con vapor de agua no es termodinámicamente posible debido a que la energía libre de Gibbs es positiva en un rango de 0- 1050°C para las siguientes reacciones:



Por lo tanto, éste óxido (WO_3) resulta finalmente inadecuado para ser utilizado como material donador de oxígeno en ciclos de óxido-reducción bajo el esquema del proceso POX-MeO.

A pesar de que el óxido de tungsteno no funcione como óxido donador de oxígeno, en el presente estudio se propone al CoWO_4 ; el cual no ha sido reportado en la literatura para esta aplicación (POX-MeO). Por lo tanto, se necesita efectuar un análisis termodinámico para establecer la viabilidad del material propuesto en esta investigación y así para avalar su posible funcionamiento como donador-almacenador de oxígeno al ser sometido a ciclos redox.

5.2.1 Sistema de reacción del CoWO_4 .

El sistema de reacciones propuestas utilizando al CoWO_4 ($\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$) como material donador de oxígeno en el proceso POX-MeO es el siguiente:

Reducción:



Oxidación:



Los resultados obtenidos bajo el método de composiciones en el equilibrio como función de la temperatura para el sistema de reacción $\text{CH}_4/\text{CoWO}_4$ se muestran en la Figura 12. La alimentación inicial con relación molar $\text{CH}_4/\text{CoWO}_4 = 4$ genera gas de síntesis en una relación H_2/CO igual a 2 en el rango de temperaturas de 700 a 1000°C, la cual es comparable con la composición del producto típico de un proceso convencional de oxidación parcial [Carneiro et al., 2005]. La reducción del óxido metálico se efectúa entonces mediante las especies Co, W de acuerdo a la gráfica de la Figura 12. También podemos observar en la Figura 12 que la oxidación completa del metano es termodinámicamente posible que se lleve a cabo en este sistema. Esto es evidente cuando la producción de CO_2 alcanza un valor máximo de 0.6 kmol a 650°C.

La Figura 13 muestra resultados en el equilibrio para la regeneración del CoWO_4 utilizando una relación molar inicial para $\text{Co}/\text{W}/\text{H}_2\text{O} = 1/1/8$ kmol. La Figura 16 muestra claramente que la reoxidación completa del Co y el W hacia CoWO_4 es posible en un rango amplio de temperaturas que va desde los 100°C hasta por arriba de los 1000°C. De acuerdo con estos resultados la producción

de hidrógeno en esta región puede alcanzar valores tan altos de hasta de 4 kmol por kmol de $\text{CoO} \cdot \text{WO}_3$ regenerado.

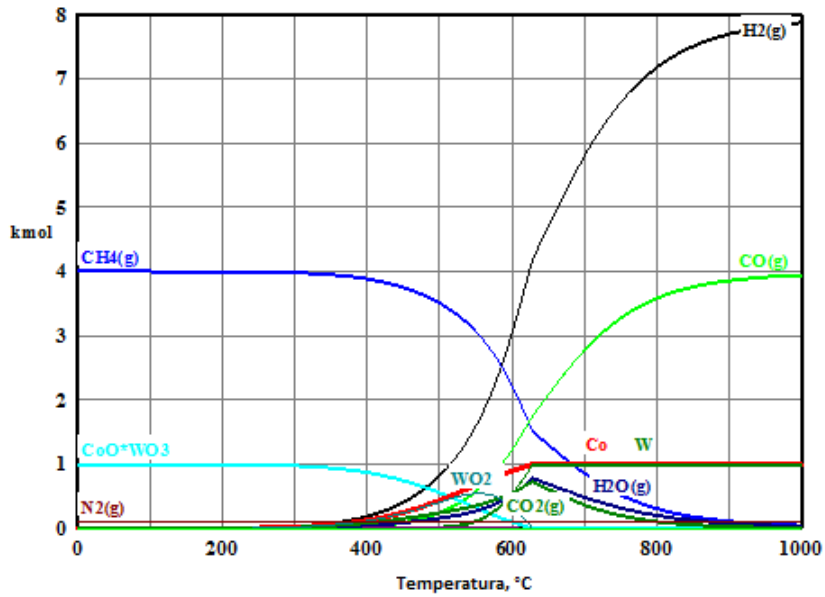


Figura 12. Análisis termodinámico de la reducción del CoWO_4 con metano.

De acuerdo a los resultados mostrados en el análisis termodinámico previo el CoWO_4 puede ser considerado como un buen candidato para ser usado como un material donador de oxígeno en ciclos redox consecutivos de CH_4 y H_2O , con producción de hidrógeno en la primera etapa vía el gas de síntesis y en la segunda etapa al ser regenerado con vapor de agua.

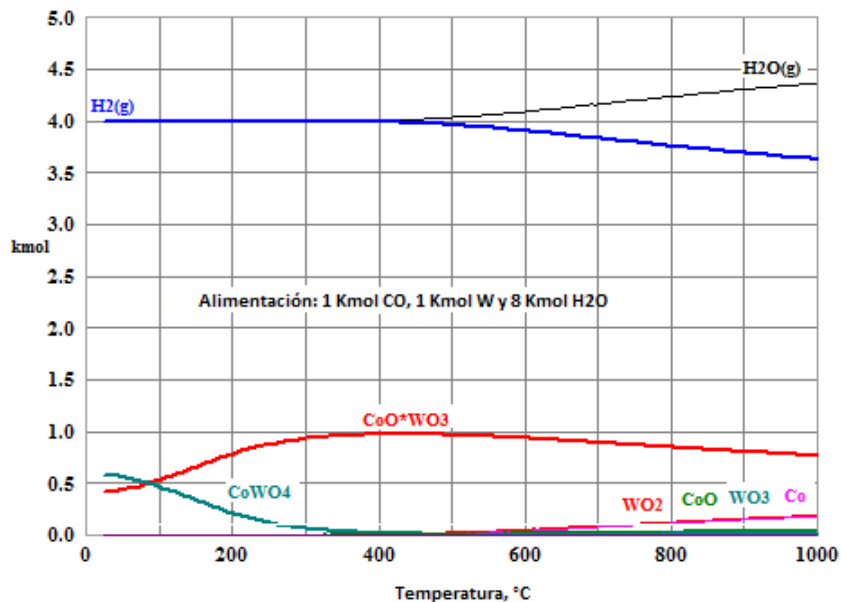


Figura 13. Análisis termodinámico de la regeneración del CoWO_4 con vapor.

VI. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

De acuerdo al diagrama conceptual del proyecto (Figura 17) la metodología utilizada para realizar la investigación de manera general fue la siguiente.

1. Revisión bibliográfica intensiva.
Alrededor de los siguientes conceptos:
 - Fenómenos de oxígeno de red.
 - Barreras difusionales.
 - Materiales donadores de oxígeno (oxygen carriers).
 - Producción de hidrógeno mediante oxidación parcial.
 - Oxidación parcial del metano.
 - Estabilización térmica de óxidos metálicos a altas temperaturas.
 - Adición de un catalizador
2. Selección de óxidos metálicos que sean capaces de almacenar/liberar oxígeno. Basados en los criterios de selección y en el análisis termodinámico.
3. Síntesis de Materiales.
La elaboración de los óxidos metálicos en primera instancia se llevo a cabo por reacción en estado sólido. Más adelante y de acuerdo a la problemática que se presentó se trabajó con el método de precipitación (Montemayor S., 2004).
4. Evaluación previa y caracterización de Materiales.
Los materiales sintetizados y sus precursores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como lo son Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Análisis químico (EDAX), Área Superficial (BET), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y tamaño de partícula (dp).
5. Ciclos redox.
El óxido metálico donador de oxígeno, es evaluado mediante su comportamiento en ciclos reducción-oxidación (redox), en primera instancia utilizando H_2 como atmósfera reductora y vapor de agua como agente oxidante para evaluar la capacidad oxido-reductiva del material por medio de pruebas aceleradas. De esta forma se comprobará la estabilidad térmica del material y se procederá a la siguiente etapa del proceso. Con el fin de determinar la actividad hacia las reacciones de reducción-oxidación en ciclos de CH_4-H_2O hacia las reacciones del proceso POX-MeO se realizaron pruebas de seguimiento de reacción mediante Análisis Termogravimétricos (TGA) a las temperaturas

establecidas previamente en el estudio termodinámico. A partir de este paso se plantea la necesidad de mejorar la cinética de la reacción y evitar la depositación de carbón lo cual conlleva a establecer la adición de Ni y del óxido de lantano como se explicará en el análisis de resultados.

6. Evaluación de la reacción de reducción con CH_4 y oxidación con vapor de agua.

La evaluación de las reacciones redox del CoWO_4 con $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, se llevó a cabo en primera instancia de manera directa mediante el análisis de los gases de salida del TG vía cromatografía de gases. Posteriormente se montó el sistema de reacción a bajas presiones en un reactor de lecho fijo, en el cual los gases de salida son analizados por medio de cromatografía de gases evaluando así cada paso de reacción, determinando los productos de ésta en base seca. El análisis de los gases de salida se realizó por medio del balance de masa tanto de la reducción como de la oxidación base carbón para establecer la conversión y rendimientos del proceso bajo estudio.

7. Análisis de la cinética de reacción.

Con el fin de completar el análisis del comportamiento de los óxidos metálicos propuestos para el proceso redox de los materiales; CoWO_4 , $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$ y $\text{CoWO}_4\text{-La}$ bajo estudio se efectuaron pruebas para determinar características de la cinética global de reacción como lo son el orden, la velocidad inicial de reacción y la energía de activación aparente .

8. Análisis de resultados y conclusiones

En cuanto al análisis de resultados éste se realizó en cada momento de la investigación, y en cada uno de los pasos descritos desde el punto uno hasta el siete. Lo cual permitió establecer conclusiones y aportaciones de la presente investigación.

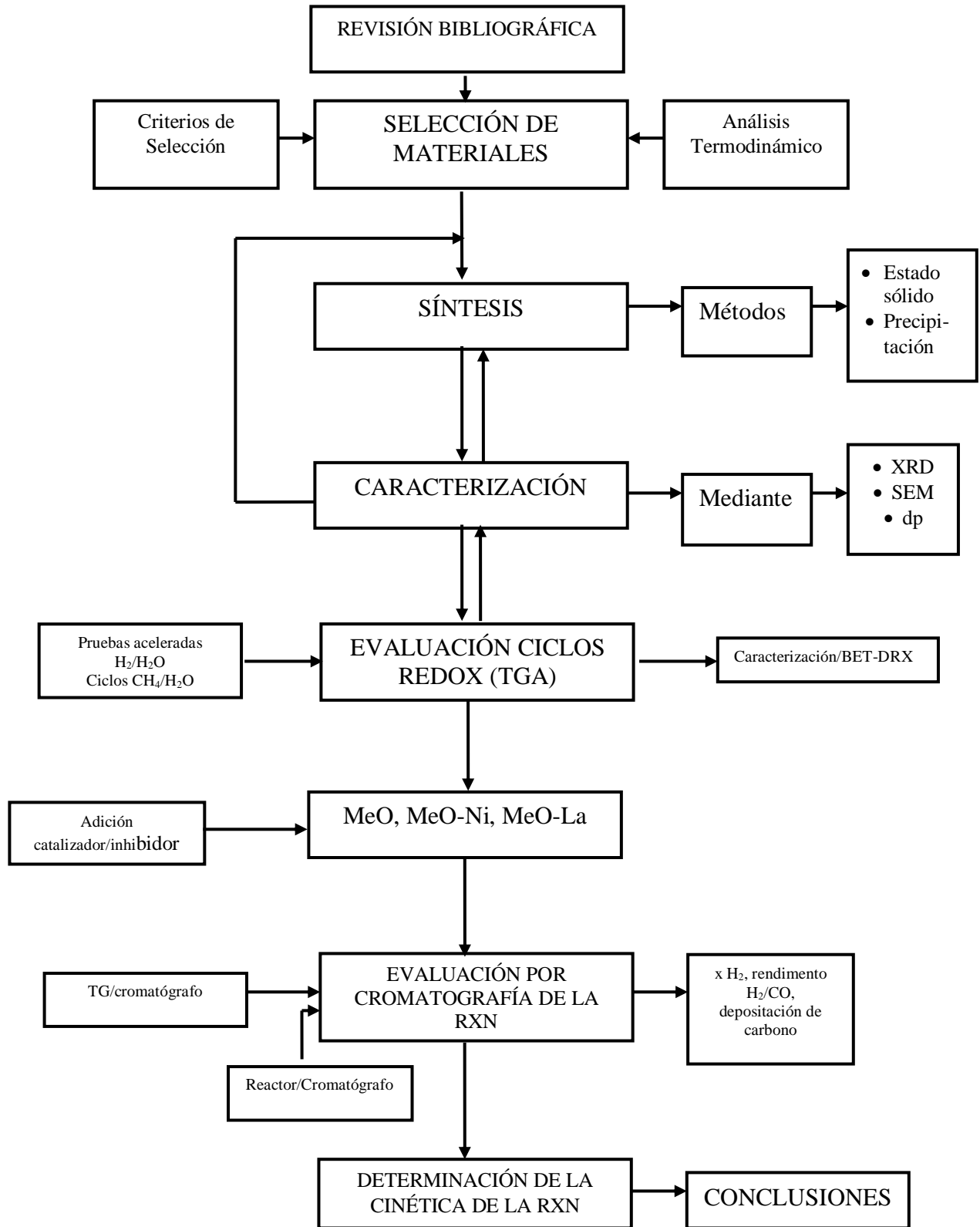


Figura 14. Diagrama conceptual de la investigación

6.1 SÍNTESIS DE MATERIALES

6.1.1 Síntesis del CoWO_4 por estado sólido.

El CoWO_4 fue sintetizado utilizando los siguientes pasos de reacción:



Se usaron como precursores del óxido metálico cantidades estequiométricas de Co_3O_4 (GFS Chemicals) y de WO_3 (Fluka) en grado reactivo. La Figura 15 muestra el sistema de reacción empleado para la síntesis del CoWO_4 . Primero, la mezcla de los precursores es reducida a 900°C y 1 atm utilizando una atmósfera $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ (150 ccm) durante cinco horas. La mezcla reducida es sometida a una oxidación bajo un flujo de $5\%\text{O}_2/\text{N}_2$ (150 ccm) a 900°C y 1 atm por un tiempo de diez horas. Los pasos de reducción y oxidación fueron monitoreados por análisis de cromatografía de gases. Posteriormente el material es caracterizado previo a la evaluación del proceso bajo estudio.

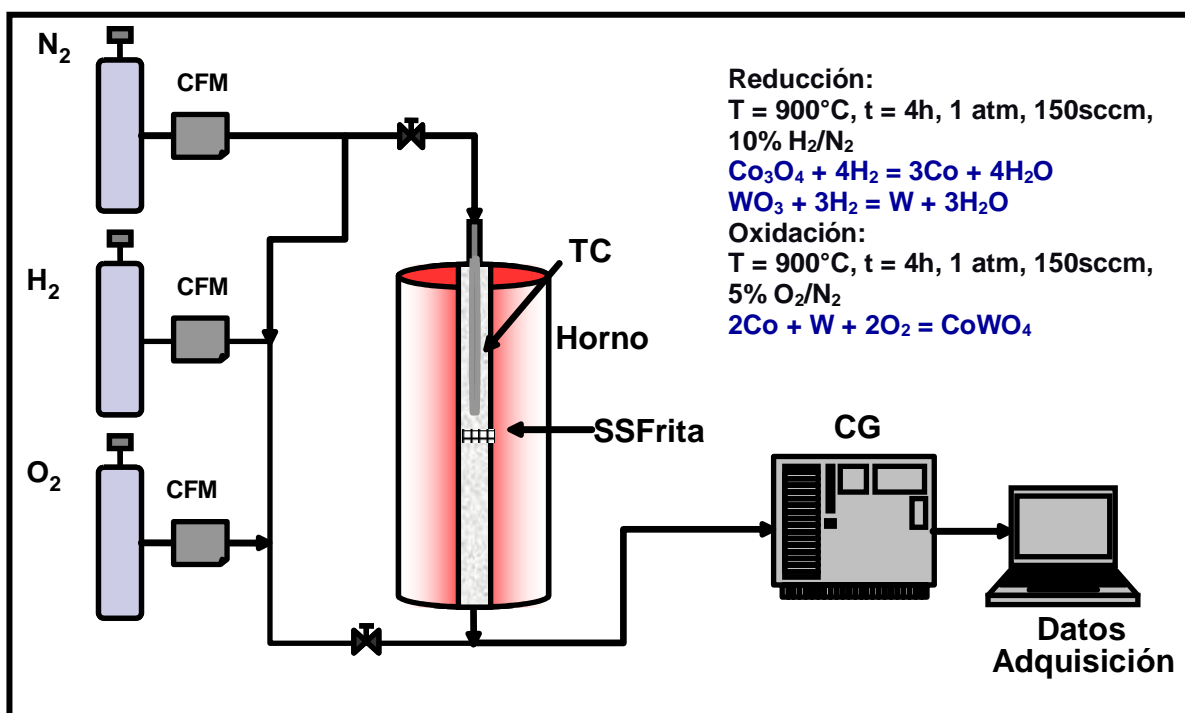


Figura 15. Síntesis por estado sólido del CoWO_4

El sistema de reacción está integrado por un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, en el cual se coloca el material (CoWO_4) sobre una frita porosa de acero inoxidable para ser sometido a los gases de reacción. Los gases a la salida son conducidos a un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Instruments Claurus 500 para su posterior análisis de composición.

6.1.2 Síntesis del CoWO_4 por precipitación.

Con la finalidad de optimizar el tiempo de trabajo y materiales (del sistema de reacción, en específico para evitar el desgaste del reactor de acero inoxidable) se buscó la alternativa de utilizar un método de síntesis alternativo.

Así el CoWO_4 (CW) fue sintetizado mediante precipitación a partir de soluciones equimolares de tungstenato de sodio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) y nitrato de cobalto hexa-hidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics) de acuerdo al procedimiento reportado por Montemayor y Fuentes [2004]. El precipitado es filtrado y lavado con agua desionizada y calcinado a 850°C por 2 h y a 950°C por 1 h para su posterior caracterización y evaluación (Figura 16).

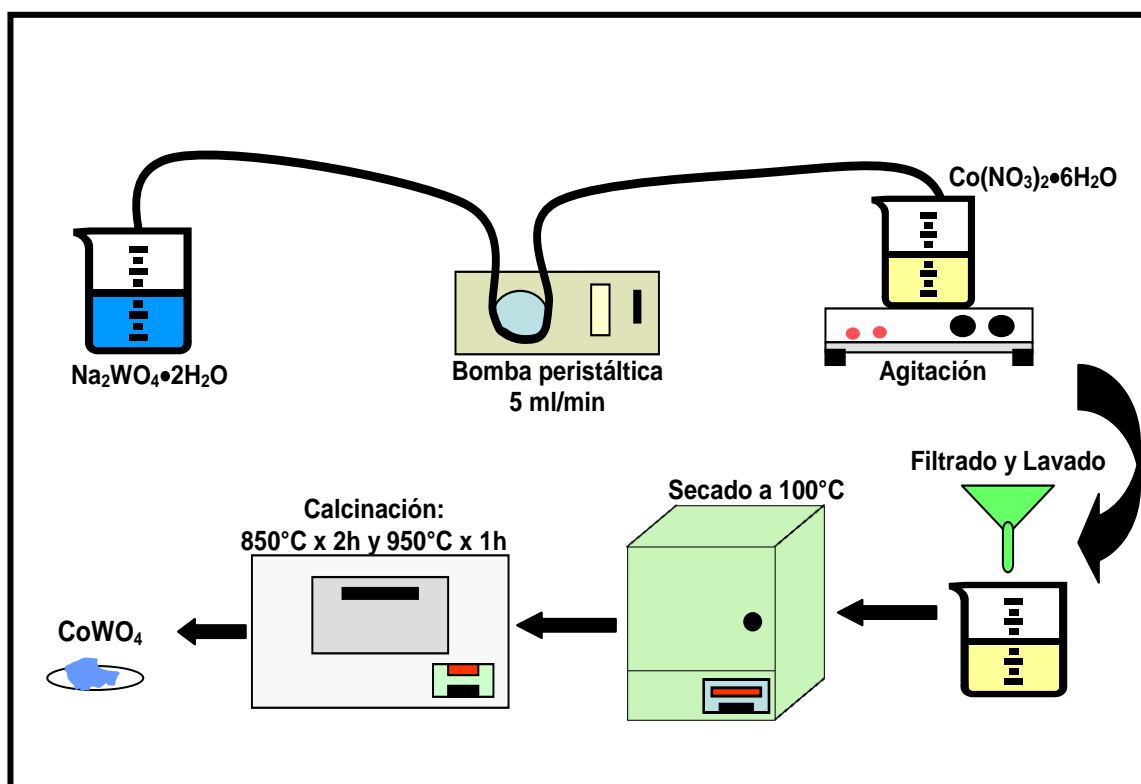


Figura 16. Síntesis por precipitación del CoWO_4

6.1.3 Síntesis del CoWO₄-La y CoWO₄-Ni.

Con el objeto de mejorar las características del material propuesto (CoWO₄) y en base a la revisión bibliográfica se prepararon muestras de CoWO₄ dopadas con La₂O₃ al 5 y al 10% asimismo con Ni al 5 y al 10%.

Tomando como base que Zhu et al. [2001] reportan un efecto catalítico del Ni hacia la oxidación parcial del metano y que a su vez Takenaka et al. [2004] encuentra al Ni como promotor de la reacción de oxidación parcial de metano. Por otro lado Fonseca et al. [2007] encontraron que la adición de óxido de lantano a catalizadores de oxidación parcial promueven la disminución de carbón depositado sobre estos. En base a lo anterior, se plantea la evaluación del CoWO₄ dopado con Ni y La₂O₃.

Las muestras de CoWO₄-La y CoWO₄-Ni fueron preparadas por impregnación incipiente al agregar al material base CoWO₄ soluciones de 5% y 10% en peso, de nitratos de Ni y La específicamente utilizando el Ni(NO₃)₂·6H₂O y el La(NO₃)₃·6H₂O, (ambos J. T. Baker). Estas soluciones fueron secadas a 80°C por 30 min y posteriormente recalcinadas a 950°C por 1 hora. Lo anterior tomando como base lo reportado por Sun et al [2005] quienes encuentran que en un rango del 5 al 20 % Peso de níquel las condiciones óptimas se manifiestan en a una concentración de 10% en peso de níquel.

6.2 METODOS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN.

En el presente estudio fueron utilizadas las técnicas de Difracción de Rayos x (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), determinación del tamaño de partícula (dp) y Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) principalmente, con el fin de caracterizar y evaluar en el caso de la última mencionada el óxido metálico propuesto para ser utilizado en el proceso POX-MeO.

6.2.1 Difracción de rayos x (DRX).

La difracción de rayos X es una herramienta experimental poderosísima para identificar la estructura de los materiales, esta técnica es el resultado de la dispersión de la radiación producida por un arreglo regular de centros dispersores cuyo espaciamiento es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación [Shakelford 2005]. Para los rayos X, los átomos son los centros de dispersión. La estructura de los cristales es una red de difracción tridimensional, de tal forma que cada patrón de difracción corresponde a una estructura cristalina en particular.

En esta investigación, la estructura cristalina se determinó mediante un difractómetro de Rayos X Phillips XPERTMPD con Cu (K α).

6.2.2 Determinación del tamaño de cristalito.

La determinación del tamaño de cristalito se llevó a cabo por medio de la ecuación de Scherrer. La ecuación de Scherrer (ecuación 24) relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del espectro de XRD.

$$D = \frac{0.95\lambda}{BCos\theta} \quad (24)$$

Donde B es la anchura del pico, λ es la longitud de onda empleada (1.54 Å), D es el diámetro de la partícula, k es un parámetro dependiente de la morfología y $\cos\theta$ es el valor para la difracción de reflexión hkl considerada. Para estos cálculos se consideró el pico más intenso y a k se le asignó un valor de 0.95.

6.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En el microscopio electrónico de barrido la superficie de la muestra es explorada repetidamente con un haz de electrones muy angosto (alrededor de una micra). Las ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen marcadas variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios expulsados de la superficie de la muestra. La señal del haz de electrones secundarios se despliega en una pantalla de televisión cuyo patrón de barrido está sincronizado con la exploración de la superficie de la muestra por el haz de electrones [Shakelford 2005].

De esta manera se puede identificar la estructura de la superficie de grano de las partículas bajo estudio. En este caso la morfología fue observada utilizando microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM-5800LV. Además de expulsar electrones secundarios, el haz de electrones incidente del MEE genera rayos X con una longitud de onda característica que permite identificar la composición elemental del material bajo estudio (EDAX).

6.2.4 Análisis térmico gravimétrico (TGA)

La evaluación del material en cuanto a su reactividad con atmósferas reductoras de hidrógeno y metano con oxidación posterior vía vapor de agua, se realizó mediante el uso en una primera etapa del equipo de análisis termogravimétrico (TGA) en un Shimadzu 50/50H y se concluyó utilizando una microbalanza analítica ultrasensible de TA INSTRUMENTS, TGA Q500 V20.6 Build 31. Los análisis termogravimétricos se dividieron en dos partes principalmente:

a) Pruebas aceleradas de reacción

En estas pruebas el material base CoWO_4 fue sometido a ciclos de reducción con H_2 al 5% y oxidación con vapor de agua a 900°C a un flujo de 100 ccm.

b) Pruebas de evaluación de la reacción.

Al igual que las anteriores estas evalúan la reacción de oxidación y reducción solo que con CH₄ al 5% [Abad et al, 2007] y la oxidación mediante arrastre de vapor de agua con un flujo de 100cc a 900°C. Estas pruebas fueron realizadas con un ciclo de inducción con 10% H₂ y regeneración en vapor de agua, previo a los ciclos de metano.

6.2.5 Cromatografía de gases (CG).

Finalmente la segunda etapa de evaluación de la reacción se llevó a cabo mediante la utilización de un cromatógrafo Perkin Elmer Claurus 500 para analizar los gases producidos por la reacción del MeO con CH₄-H₂O. En cromatografía de gases la más pequeña concentración de un gas detectable es determinada principalmente mediante la sensibilidad de la conductividad térmica del detector usado, en este caso por medio de la combinación de un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de flama (FID) usando una columna Haye-sep y una Porapak q.

Para que los gases producidos pudieran ser analizados, antes de las pruebas de evaluación de reacción se llevaron a cabo las curvas de calibración utilizadas en el cromatógrafo. Mismas que se realizaron para los cuatro gases principales en los productos, H₂, CO, CO₂ y CH₄ en un amplio rango de porcentajes sobre la base de los porcentajes esperados.

6.2.6 Seguimiento de reacción.

La reacción fue evaluada mediante el monitoreo de los gases de salida realizando el correspondiente seguimiento de reacción mediante cromatografía de gases, en dos vertientes; la primera de manera directa TGA-CG a pequeña escala y la segunda a escala mayor mediante el montaje de un sistema de reacción conectado a cromatografía.

6.2.6.1 TGA-CG

Las muestras de los materiales bajo estudio fueron sometidas a tres ciclos redox, uno de inducción con H₂ y dos de CH₄ como agentes reductores y como agente oxidante vapor de agua, de tal forma que los gases de salida fueron monitoreados por cromatografía. En este procedimiento, el gas es muestreado por inyección mediante viales sellados con un tapón a presión, a los cuales se les realiza previamente un tratamiento de vacío para favorecer la toma de muestras. El gas de salida es muestreado durante el transcurso de las reacciones de reducción y oxidación en intervalos periódicos de tiempo (2 min. entre muestras) para finalmente llevarlos a su análisis en el cromatógrafo mediante el método de muestreo por inyección. El esquema del sistema experimental es mostrado en la Figura 20.

Las condiciones de trabajo fueron flujos de 100ml tanto en la reducción como en la oxidación, con concentraciones de 5% de metano en la primera utilizando

gas nitrógeno como inerte. El flujo para la etapa de oxidación, previo a la entrada al cromatógrafo se hizo pasar por medio de un saturador de vapor de agua. La temperatura de trabajo fue de 900°C y muestras de 2 mg. para cada una de las pruebas (Tabla 4).

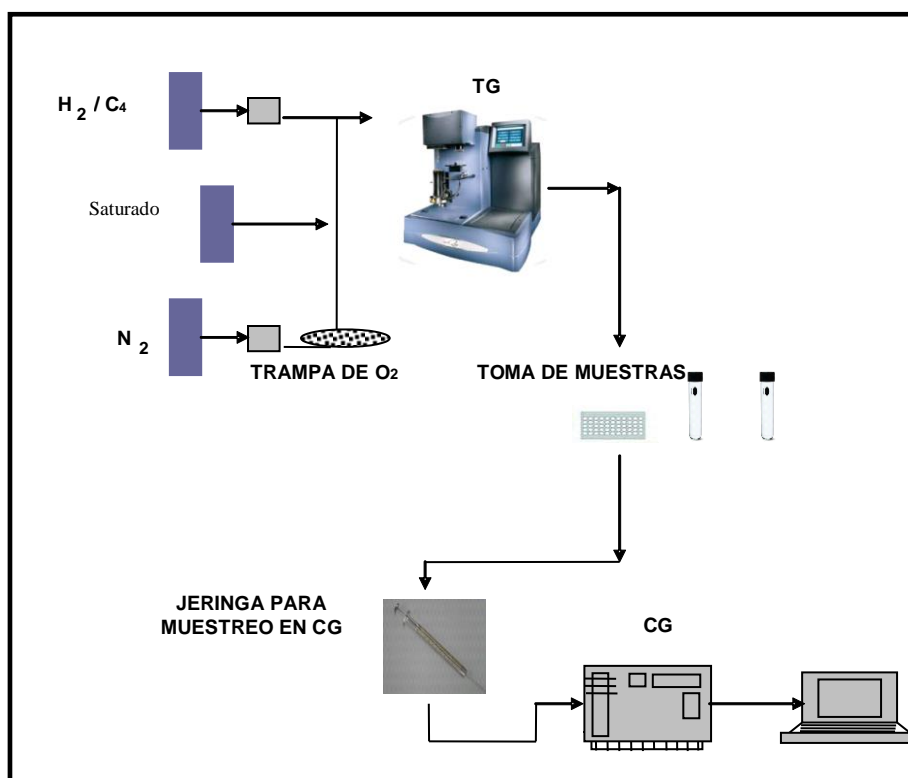


Figura 17. Sistema experimental para la evaluación del MeO TG-Cromatógrafo

Las pruebas realizadas en esta etapa consistieron en el monitoreo de los gases de salida del TG para las muestras descritas en la Tabla 4 para dos ciclos redox.

Tabla 4. Concentrado de experimentos para el seguimiento de reacción TG-Cromatografía

MUESTRA	CICLO 1	CICLO 2
CoWO ₄ -base	X	X
Prueba CoWO ₄ -Ni5	X	X
Prueba CoWO ₄ -Ni10	X	X
Prueba CoWO ₄ -La5	X	X
Prueba CoWO ₄ -La10	X	X

6.2.6.2 Reactor-Cromatógrafo.

La reacción fue evaluada mediante el sistema de reacción como se muestra en la Figura 18. El montaje es integrado por una entrada de gases de reacción mediante controladores de flujo másico (Omega Inc.), compuesta por una red de precalentamiento de tal manera que los gases de entrada llegan al reactor a 150°C y un flujo de 150 ccm. La muestra (0.5gr.) se coloca en un reactor de lecho fijo y reacciona con el gas a 900°C. Los gases de salida son transportados por un condensador para ser analizados por el cromatógrafo de gases. En la reducción del MeO se introducen H₂ y CH₄ al 5 %, asimismo en la regeneración del MeO el vapor de agua es adicionado al flujo de entrada mediante una bomba de agua conectada al sistema de precalentamiento- evaporación a una razón de 2µl/min. El gas inerte utilizado es nitrógeno.

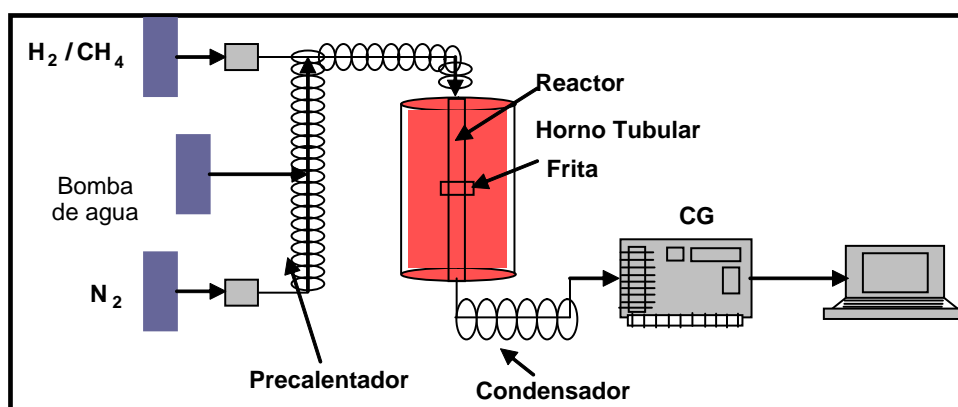


Figura 18. Montaje del sistema de reacción para la evaluación del MeO

Las pruebas realizadas en el reactor son las descritas en la Tabla 5 para un ciclo redox, estas en base a los resultados obtenidos en la etapa anterior y discutidos en el siguiente capítulo.

Tabla 5. Concentrado de experimentos para el seguimiento de reacción R-CG

MUESTRA	CICLO 1
CoWO ₄ -base	X
Prueba CoWO ₄ -Ni10	X
Prueba CoWO ₄ -La10	X

6.2.6.3 Cálculos.

Las conversiones de CH₄ (X_{CH4}) realizadas se calcularon tomando como base el balance de carbono de acuerdo a la siguiente relación:

$$X_{CH_4} = \frac{CH_4_{ent} - CH_4_{sal}}{CH_4_{ent}} * 100 \quad (25)$$

Así mismo las selectividades a las reacciones principales se calcularon en función con la especie determinante (CO, CO₂ y C) de la siguiente manera:

$$S_{CO} = \frac{CO_{sal}}{Molestranf} * 100 \quad (26)$$

$$S_{CO_2} = \frac{CO_2_{sal}}{Molestranf} * 100 \quad (27)$$

$$S_C = \frac{C_{sal}}{Molestranf} * 100 \quad (28)$$

Donde CH_4_{ent} y CH_4_{sal} son los moles de metano de entrada y salida, respectivamente. CO_{sal} , CO_2_{sal} y C_{sal} , son los moles de CO, CO₂ y C de salida, respectivamente. Finalmente, $Molestranf$ son los moles transformados.

Finalmente el rendimiento para el producto principal se obtuvo en base a:

$$Y_{H_2} = \frac{H_{sal}}{CH_4_{ent}} * 100 \quad (29)$$

Donde H_{sal} son los moles de hidrógeno a la salida del reactor.

6.2.7 Cinética de reacción.

Para poder determinar la cinética global de la reacción bajo estudio es necesario obtener algunos parámetros básicos de las reacciones como lo son la velocidad inicial de reacción, el orden de la reacción, la constante de velocidad y finalmente la energía de activación.

El seguimiento de reacción de reducción con metano se realizó por termogravimetría (TGA) en un Q500 de TA-Instruments en ciclos redox a 100 cm³/min y a diferentes concentraciones de CH₄ y temperaturas. Se usaron concentraciones de 2, 5 y 8% CH₄/Ar y a temperaturas de 850, 900 y 950°C para dos ciclos redox consecutivos. La oxidación se llevó a cabo usando 5% H₂O/Ar a 900 °C. El procedimiento experimental es como se describe a continuación: se coloca la muestra en un micro-plato de platino y se calienta hasta la temperatura deseada bajo una atmosfera de argón. Una vez que se alcanza la temperatura de reacción se introduce la mezcla de gas CH₄/Ar. La reacción comienza y el seguimiento de esta se aprecia mediante la disminución de peso con respecto al tiempo.

6.2.7.1 Obtención de la velocidad de reacción.

De tal forma y partiendo de la forma general de la ley de velocidad:

$$r_A = k_A [A]^x [B]^y \quad (30)$$

donde,

r_A es la velocidad de reacción

k es la constante de velocidad de reacción

$[A][B]$ son las concentraciones de los reactivos

x, y la suma de ellos corresponde al orden de la reacción

6.2.7.2 Constante de reacción y energía de activación.

La constante de reacción k representa una relación de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos, es función de la temperatura y del mecanismo de reacción. La dependencia de la expresión de velocidad en función de la temperatura se puede expresar mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = -A_0 \exp(-E_a / RT) \quad (31)$$

donde,

A_0 es el factor de frecuencia

E_a es la energía de activación

R es la constante universal de los gases

T es la temperatura

El factor de frecuencia es dependiente de la velocidad a la cual ocurren las colisiones de las partículas. Por otro lado, la energía de activación es la energía necesaria para ionizar una molécula en particular y ésta sea capaz de reaccionar. La E_a aparece en un término exponencial debido a que no todas las moléculas presentan condiciones favorables de reacción. En cuanto a R en esta investigación se utilizó el valor de 1.987 Cal/gmol K para la constante universal de los gases en función de las unidades empleadas. La temperatura T es absoluta por lo tanto se expresa en grados kelvin [Levespiel 2000].

Es importante señalar que si la E_a presenta valores menores ≈ 20 kcal/mol esto quiere decir que la reacción está siendo dominada por problemas difusionales o de transferencia de masa lo cual lleva como prioridad trabajar con el material o las condiciones de flujo para disminuir esta problemática. Al contrario si E_a es mayor o igual de ≈ 20 kcal/mol, existen grandes probabilidades de que la conversión de los reactivos se lleve a cabo por reacción química.

6.2.7.3 Metodología Experimental.

El método utilizado para obtener los parámetros cinéticos de la reacción fue el de las velocidades iniciales y los pasos a seguir fueron los siguientes:

- *Obtención de la velocidad de reacción.*

Para cada una de las muestras a analizar CoWO_4 base, CoWO_4 -La y CoWO_4 -Ni se establecen tres temperaturas de trabajo donde el proceso POX-MeO es factible de llevarse a cabo y a su vez tres diferentes concentraciones para realizar ciclos de reducción-oxidación en $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ mediante termogravimetría con un flujo de 100 ml/min realizando en cada corrida un ciclo de inducción con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ y dos ciclos con metano, de acuerdo a los experimentos descritos en la Tabla 6.

Tabla 6. Matriz de experimentos para determinar la cinética para las reacciones CoWO_4 base, CoWO_4 -La y CoWO_4 -Ni.

Temperatura °C	[CoWO_4 base] % CH_4	[CoWO_4 -La] % CH_4	[CoWO_4 -Ni] % CH_4
850	2	2	2
850	5	5	5
850	8	8	8
900	2	2	2
900	5	5	5
900	8	8	8
950	2	2	2
950	5	5	5
950	8	8	8

Utilizando los datos de los termogramas mediante la relación tiempo y perfil de cambio de peso (%) la reacción (M/Mo) se obtiene una gráfica en la cual se utiliza la pendiente de la parte inicial, de tal manera que la pendiente de la recta corresponde a la velocidad inicial de la reacción, cuyo esquema se presenta en la Figura 19.

De esta manera la velocidad de reacción fue evaluada para cada uno de los 27 experimentos descritos en la Tabla 6.

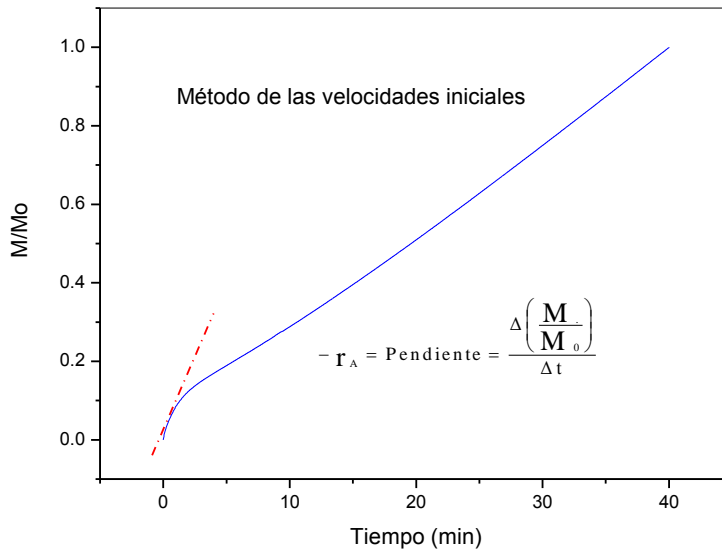


Figura 19. Método de las Velocidades Iniciales

La velocidad inicial fue evaluada en la porción lineal de la función de M/M_0 contra tiempo utilizando la siguiente ecuación:

$$-r_A = \text{pendiente} = \frac{\Delta(M / M_0)}{\Delta t} \quad (32)$$

donde,

r_A es la velocidad de reacción (min^{-1})

M_0 es la masa inicial de la muestra al comienzo de la reacción (mg)

M es la masa de la muestra después del inicio de la reacción (mg)

M/M_0 es la relación del cambio de masa adimensional

t es el tiempo de reacción (min)

- *Determinación del Orden de Reacción.*

El orden de reacción se obtiene a partir de la ecuación general de velocidad de reacción:

$$r_A = k_A [A]^n \quad (33)$$

donde,

r_A es la velocidad de reacción

k_A es la constante de velocidad

$[A]$ es la concentración del gas CH_4

n es el orden de la reacción

A la ecuación 30 se le aplican logaritmos para linearizarla de tal forma que se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln r_A = -\ln k_A - n \ln[A] \quad (34)$$

Así graficando $\ln[A]$ contra $\ln r_A$, la pendiente de la línea que se obtiene representa el orden de reacción n .

- *Determinación de la Constante de Velocidad.*

Conocidos el orden de reacción y la velocidad de reacción para cada una de las condiciones establecidas se emplea la ecuación general de velocidad (ecuación 30), graficando concentración del gas contra velocidad de reacción elevada al orden de reacción se obtiene una línea cuya pendiente corresponde a la constante de velocidad de reacción (k).

- *Determinación de la Energía de Activación*

Partiendo de la linearización de la ecuación de Arrhenius, se establece la siguiente expresión:

$$\ln k = -Ea / RT + \ln[A] \quad (35)$$

De esta forma la pendiente resultante de graficas $1/T$ contra $\ln k$ será el valor correspondiente a la energía de activación dividida entre la constante universal de los gases.

VII. ANALISIS DE RESULTADOS

7.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

7.1.1 Muestras sintetizadas vía estado sólido.

Como se explicó anteriormente, en un principio las muestras de CoWO_4 fueron sintetizadas por el método de reacción en estado sólido a partir de óxidos metálicos de cobalto y tungsteno, a través de las reacciones 18, 19 y 20.

7.1.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Las muestras sintetizadas fueron analizadas vía difracción de rayos X con el propósito de verificar la fase cristalográfica obtenida. En la Figura 20 se presenta el patrón de la muestra CoWO_4 ss (CW ss), en el cual mediante el software Match 1.3 solo se identificaron las señales correspondientes a la fase tungstenato de cobalto mismas que corresponden al código 015851 de la ICSD.

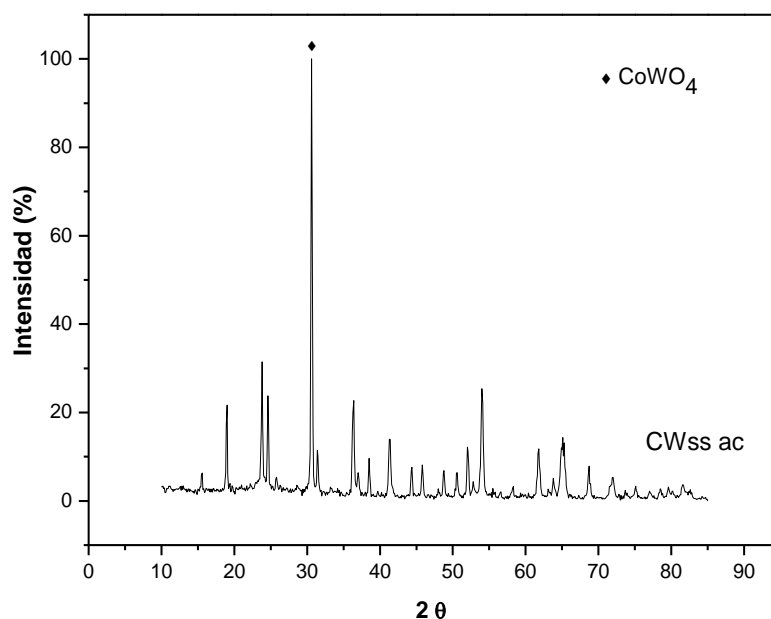


Figura 20. Difractograma de la muestra de CW ss.

En la Figura 21 se muestra el patrón de difracción del CW ss después de ser sometido a cuatro ciclos de óxido-reducción (descritos posteriormente). El análisis de esta Figura indica que la muestra no ha sufrido cambios en su estructura, lo que permite dar continuidad al proceso cíclico POX-MeO propuesto. Esta estabilidad térmica puede ser explicada en base a lo reportado por De Los Ríos et al. [2005], quienes establecen que cuando el CoTiO_3 se expone a ciclos redox H_2/Aire , durante el proceso de reoxidación, el cobalto regresa a formar la fase perovskita de titanato y cobalto, la cual inhibe la

nucleación y migración de las partículas del Co, disminuyendo considerablemente la sinterización.

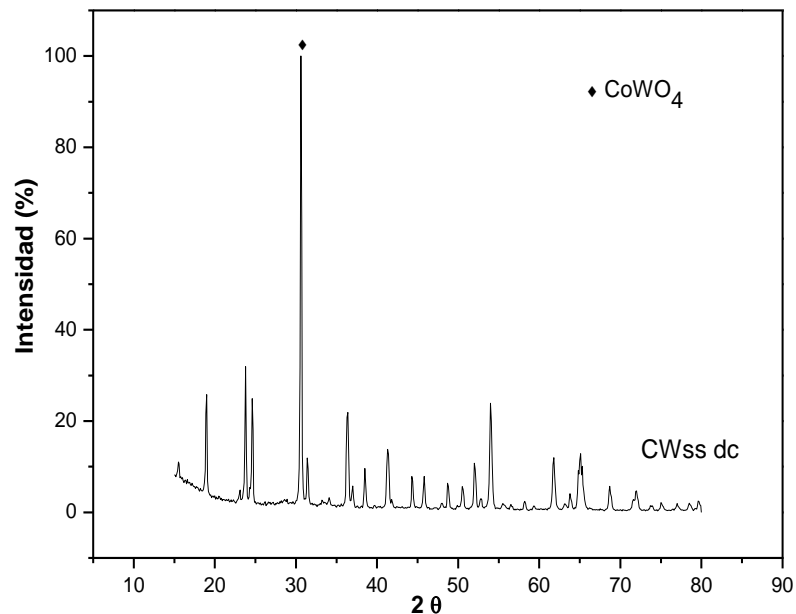


Figura 21. Difractograma de la muestra de CW ss después de ser sometida a ciclos redox

Utilizando la ecuación de Scherrer y los datos de los patrones de difracción de rayos X se estimó el tamaño de cristal de la muestra CW ss antes y después de ciclos los cuales corresponden a 33 y 43 nm, respectivamente. Este incremento en el tamaño del cristal del material es de esperarse debido a la exposición repetida y combinada de alta temperatura y vapor de agua como lo describen Otsuka et al. [2003] para algunos óxidos metálicos, especialmente para el óxido de hierro.

7.1.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En la Figura 22 se presentan las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de la muestra CW ss recién sintetizada (izquierda) y después de ser sometida a ciclos redox (derecha). En la imagen de muestra fresca se observan partículas esferoides con un tamaño que va desde 0.5 hasta 1.5 μm , formando aglomerados en algunos casos. En la muestra después de ciclos (derecha) se observa un aumento en la formación de aglomerados de tal forma que las partículas comienzan a unirse ligeramente formando pequeños cuellos que a su vez generan tamaños de partícula que van desde las 0.5 hasta 2 micras.

Este cambio en la morfología es atribuido a que el material fue expuesto 900°C durante los ciclos redox bajo atmósferas reductora de CH_4 (5%) y oxidante en vapor de agua. Sin embargo, los signos de sinterización que presenta el material son menores, comparados con los que reporta Takenaka et al., [2004]

al mostrar imágenes de óxidos de hierro modificados antes y después de ser expuestos a ciclos de óxido-reducción CH_4 /vapor de agua mismas que presentan un aumento del tamaño de partícula de hasta un mil por ciento.

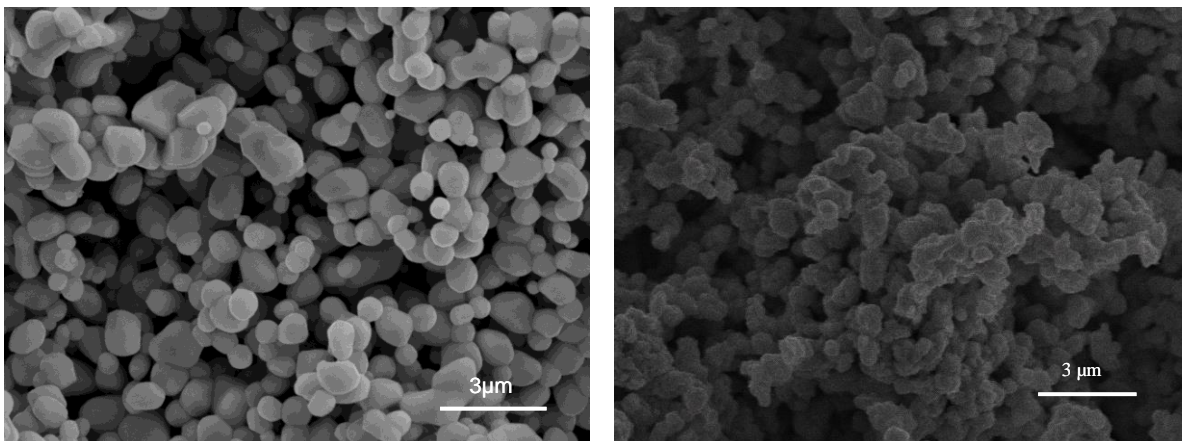


Figura 22. Micrografías del CW ss fresco (izquierda) y después de ciclos redox (derecha).

7.1.2 Muestras sintetizadas por precipitación.

No obstante que las muestras preparadas por medio de estado sólido cumplen con los requisitos tanto de fase cristalográfica y tamaño de partícula como de reactividad ante las atmosferas de CH_4 y vapor de agua establecidos para el material a utilizar en el proceso POX-MeO, este método de síntesis demanda tiempos largos de reacción a altas temperaturas lo que conlleva a tener un proceso de costo elevado. De tal forma que se presenta la necesidad de investigar un método de síntesis más sencillo el cual contenga un menor costo, energéticamente hablando, para la síntesis del CoWO_4 . De esto último, se establece el continuar el trabajo de investigación con el material sintetizado por precipitación tal como se describe en el apartado 5.4.2. Por lo tanto se procede a la evaluación y caracterización de dichas muestras.

7.1.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).

Preparado el material el primer paso es caracterizar la fase obtenida. En la Figura 23 se presentan los patrones de difracción de varias muestras sintetizadas por precipitación (CW p), específicamente las CW p14, CW p17 y CW p21, los cuales corresponden a la fase deseada de CoWO_4 , según el indexado realizado con la base de datos del programa Match.

Después de que el material es evaluado mediante ciclos redox para su potencial aplicación en el proceso POX-MeO, la fase nuevamente es verificada con el fin de determinar algún cambio debido a las condiciones de reacción a las cuales se somete. En la Figura 24 se presentan los patrones de difracción

de las muestras CW p17 y CW p21 después de ciclos redox $\text{CH}_4/15\%-\text{H}_2\text{O}$ a 900°C , en estos se observa unas pequeñas jorobas en la primera parte del difractograma, las cuales son atribuidas a la estructura amorfa del sustrato utilizado para realizar el análisis de rayos X. En general la fase obtenida corresponde en la mayoría de sus picos al CoWO_4 , ficha 00-072-0479 del software Match.

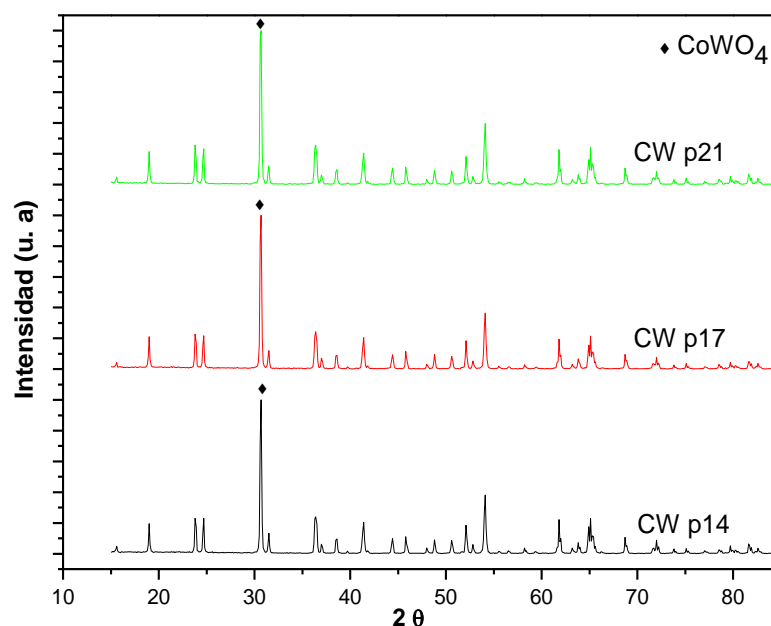


Figura 23. Difractogramas de CW p14, CW p17 y CW p21 sintetizadas por precipitación

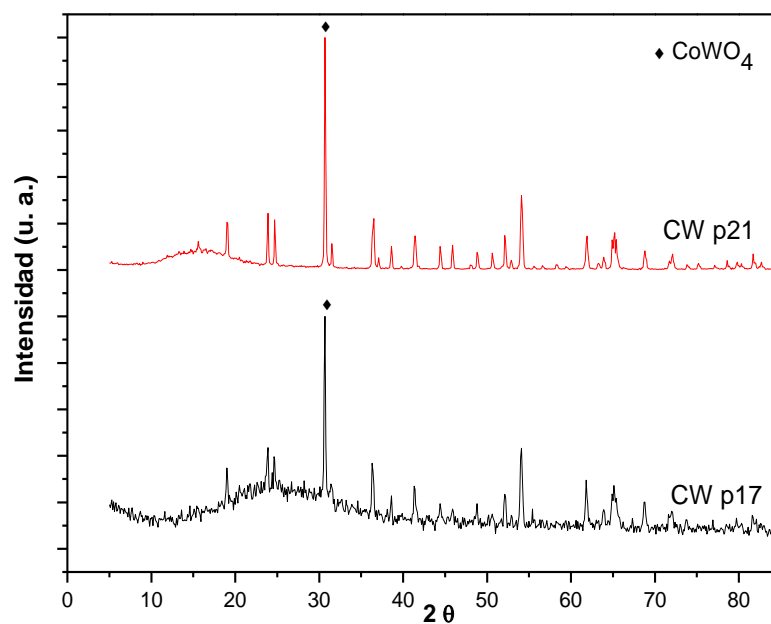


Figura 24. Difractogramas de CW p17 y CW p21 después de ser sometidas a ciclos redox

A su vez en función de los resultados obtenidos en difracción de rayos X para las muestras sintetizadas por precipitación CW p17 y CW p21 y utilizando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño de cristal para antes y después de ciclos redox, los cuales se presentan en la Tabla 7. De esta forma, cuando se compara el tamaño de cristal del tungstenato de cobalto sintetizado por vía estado sólido frente al obtenido por precipitación, este último presenta el tamaño menor, este comportamiento es probablemente debido a que la exposición a elevadas temperaturas de este material es durante un menor tiempo.

En la Tabla 7 se presentan los valores obtenidos para el tamaño de cristalita de las muestras CW base por precipitación obtenidos mediante la Ecuación de Scherrer, de esta manera se pone de manifiesto como después de ciclos redox las partículas presentan un ligero aumento de tamaño lo cual no representa un desgaste significativo del material en su capacidad oxido reductora.

Tabla 7. Tamaño de cristalita para las muestras CW p17 y CW p21

MUESTRA	dp antes de ciclos	dp después de ciclos
CW p17	29	37
CW p21	30	35

7.1.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En cuanto a la morfología de las muestras sintetizadas por precipitación, estas presentan formas poligonales con presencia de aglomeraciones ligeras. El tamaño de partícula varía desde 0.3 hasta 1.5 μm aproximadamente, sin embargo, en la muestra CW p17 se observan partículas de hasta 3 μm y en la muestra CW p21 la distribución de tamaño de partícula en general es menor, con un tamaño promedio más pequeño que para CW p14, CW p17 y CW p21 (Figura 25).

Lo anterior puede ser atribuido al método de síntesis utilizado, ya que pesar de esta variación en la distribución de tamaño, las fases cristalográficas obtenidas son las mismas, lo cual indica que el material puede pasar a la siguiente fase correspondiente a la evaluación de ciclos redox por TGA.

Después de someter las muestras CW p14, CW p17 y CW p21 a reacción en ciclos redox con CH_4 al 5% y vapor de agua a 900°C, los materiales fueron analizados por microscopia electrónica de barrido. Las imágenes por MEB (Figura 26) muestran un claro aumento en la aglomeración de las partículas, esto debido al proceso de sinterizado que sufre al ser sometidos a las

condiciones de reacción. La morfología de las muestras presenta formas poligonales algunas con inicio de pequeñas uniones entre partículas.

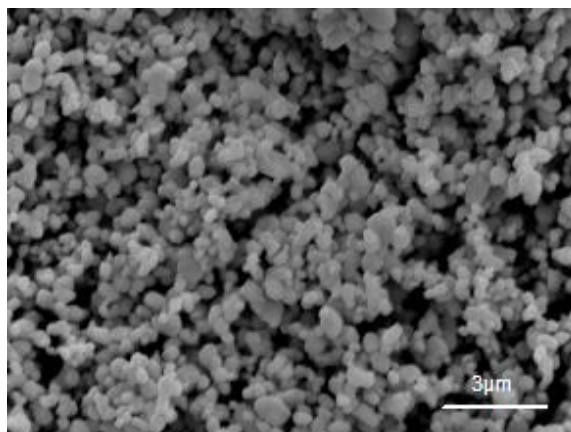
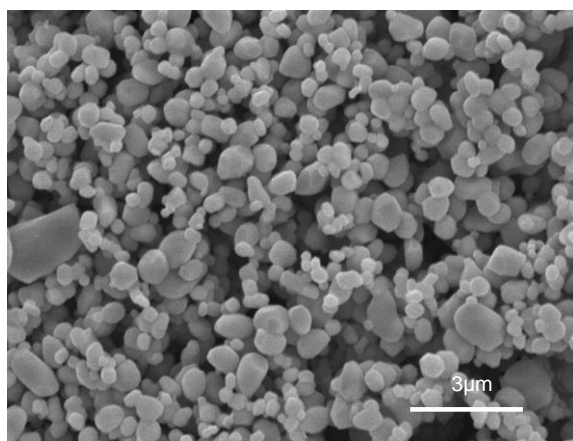
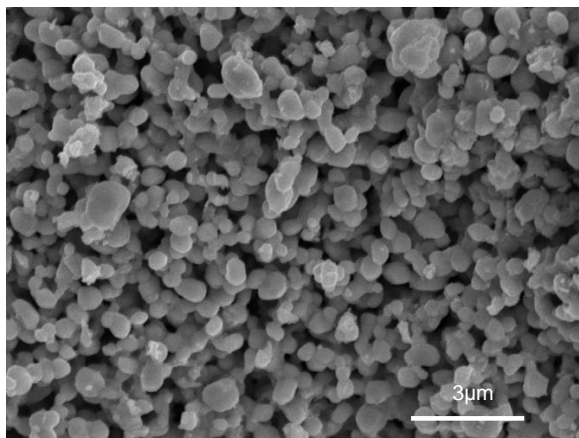


Figura 25. Micrografías de las muestras CW p14, CW p17 y CW p21 antes de ser sometidas a ciclos redox

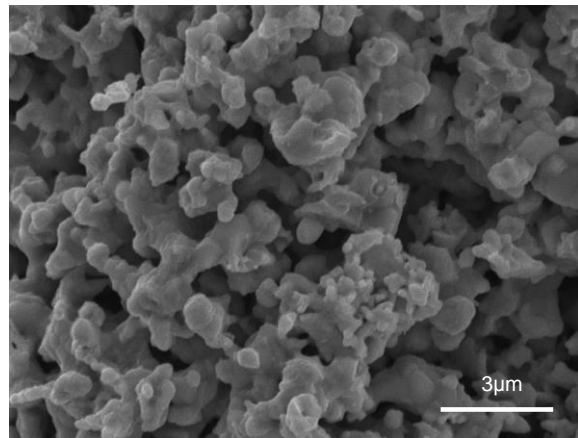
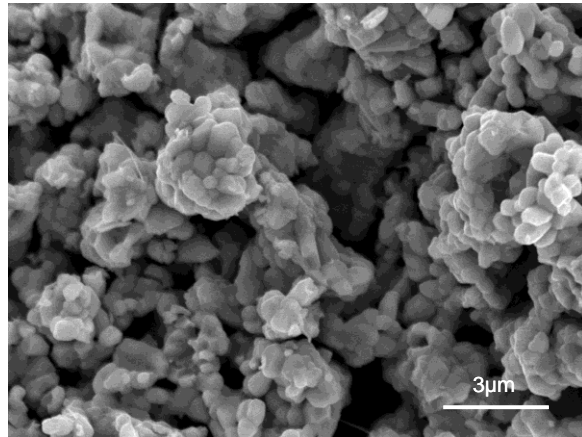
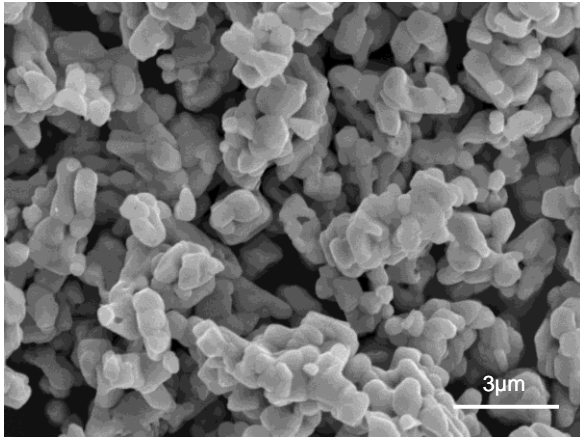


Figura 26. Micrografías muestras CW p14, CW p17 y CW p21 después de ser expuesta a ciclos redox.

En general se percibe un ligero aumento en la distribución del tamaño de partícula, sin embargo, los signos de sinterización son relativamente menores en comparación con los observados en las muestras de Takenaka et al [2004] y aún más pequeños que en las muestras sintetizadas por estado sólido mostradas en la Figura 22.

7.1.3 Muestras impregnadas con Ni y La al 5 y 10 % en peso.

Como se mencionó anteriormente, con el fin de mejorar la cinética de la reacción de oxidación parcial de metano Takenaka et al. [2004] y Zhu et al. [2001] proponen la adición de níquel como catalizador. Mientras que Lucredio et al [2007] y Batiot-Dupeyrat [2001] sugieren el uso de lantano como un promotor para dicha reacción.

Considerando estas dos propuestas, el CoWO_4 ya evaluado mediante termogravimetría, es adicionado con Ni y La (como La_2O_3) mediante el método de impregnación incipiente.

7.1.3.3 Difracción de Rayos (DRX).

El análisis de rayos X antes y después de ciclos redox $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 900°C de los materiales impregnados con Níquel y Lantano al 5 y 10% en peso complementa el estudio del material realizado hasta el momento. En la Figura 27 se presentan los patrones de las muestras de tungstenato de cobalto impregnadas con níquel y lantano a los 5% previas a ser sometidas a ciclos redox. Los resultados indican la ausencia de picos de difracción relacionados con el níquel o con algún compuesto formado con este. Este mismo comportamiento se presenta para el lantano, que al parecer la fase del tungstenato de cobalto permanece sin cambios considerables.

Después de haber sido sometidas a ciclos de reducción-oxidación con $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 900°C , las muestras CW La5 y CW Ni5 son analizadas por rayos X como se muestra en la Figura 28. En esta Figura, la muestra impregnada con níquel no presenta señales correspondientes a la fase de óxido de níquel, este efecto es de esperarse ya que termodinámicamente no es posible obtener esta fase a través de la reacción de níquel metálico (producido durante la reducción con metano) y vapor de agua.

En cuanto al patrón de difracción de rayos X del tungstenato impregnado con lantano, este presenta señales de baja intensidad en los picos representativos del óxido de lantano. Es importante mencionar que en ambos casos existe la posibilidad de encontrar óxido de cobalto, ya que los picos de este se empalman con las señales características para el tungstenato de cobalto, el cual sin lugar a dudas resulta ser la fase predominante del material.

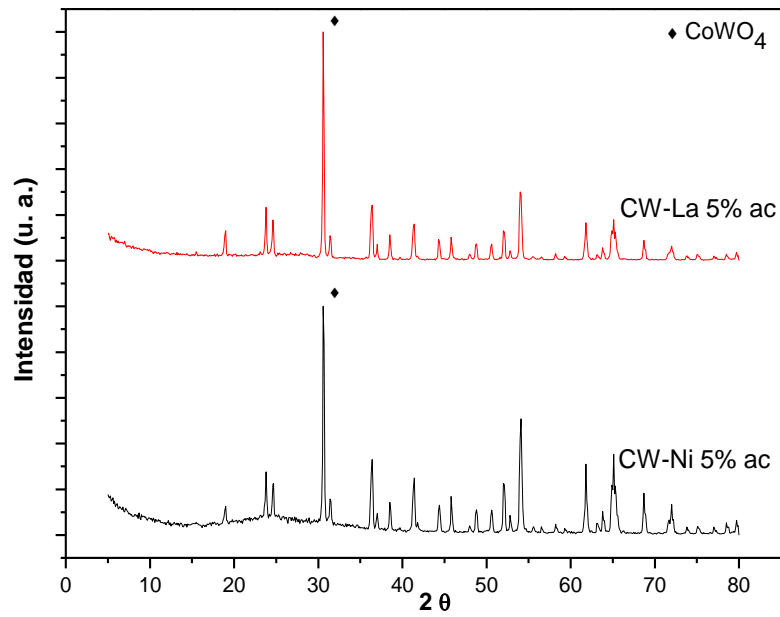


Figura 27. Difractogramas de las muestras CW Ni5, y CW La5 antes de ciclos redox.

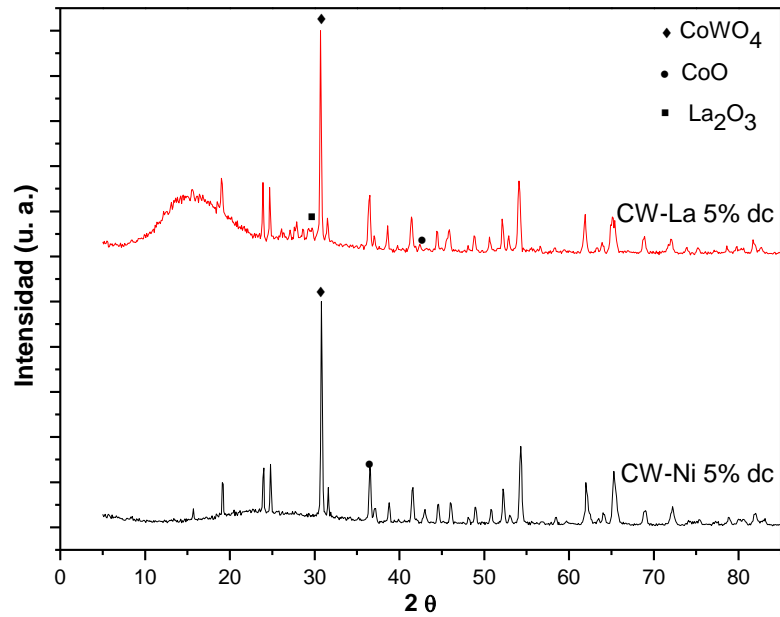


Figura 28. Difractogramas de las muestras CW Ni5, y CW La5 después de ciclos redox.

En cuanto a los patrones de difracción de las muestras CW Ni10 y CW La10 antes de ciclos redox se puede observar las señales características del óxido de níquel y del óxido de lantano, respectivamente; las cuales no se evidencian en las muestras impregnadas al 5%. Este efecto puede ser asociado a la cantidad de catalizador (o promotor) que se utilizó para impregnar. Así mismo, la posibilidad de que picos empalmados pueden establecer la presencia del óxido de cobalto tal como se aprecia en la Figuras 29 y 30 donde se muestran difractogramas para antes y después de ciclos redox de las muestras impregnadas al diez por ciento.

En cuanto a los patrones de difracción de las muestras CW Ni10 y CW La10 antes de ciclos redox se puede observar las señales características del óxido de níquel y del óxido de lantano, respectivamente; las cuales no se evidencian en las muestras impregnadas al 5%. Este efecto puede ser asociado a la cantidad de catalizador (o promotor) que se utilizó para impregnar. Así mismo, la posibilidad de picos empalmados puede establecer la presencia del óxido de cobalto tal como se aprecia en la Figuras 29 y 30 donde se muestran difractogramas para antes y después de ciclos redox de las muestras impregnadas al diez por ciento.

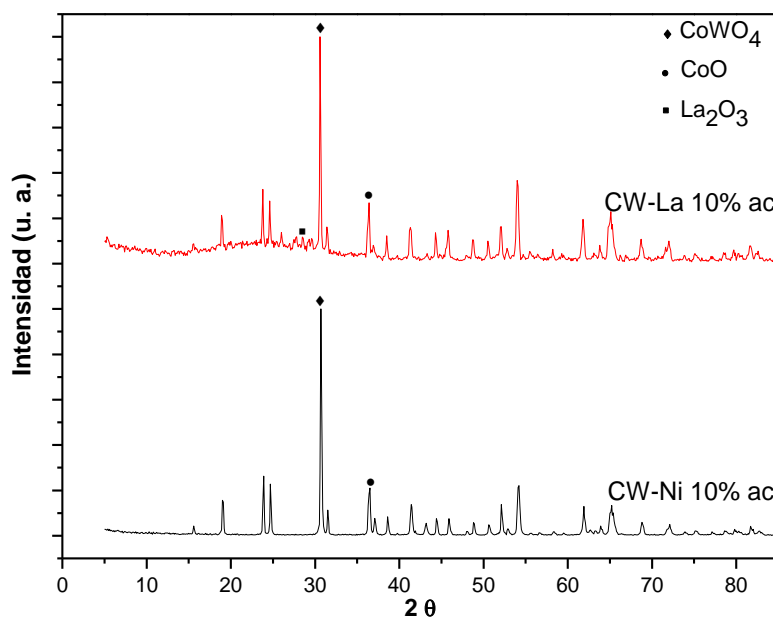


Figura 29. Difractogramas de las muestras CW Ni10 y CW La10 antes de ciclos redox.

La aparente amorficidad que se aprecia en los difractogramas de las muestras CW La10 y CW Ni10 después de ciclos redox que se presentan en la Figura 30, los cuales corresponden a los de las muestras después de dos ciclos de óxido-reducción, es asociada a la difracción de los rayos X del sustrato añadido para

realizar el análisis de la muestra, dado que la cantidad con la que se cuenta es relativamente baja ya que se obtiene a la salida del analizador termogravimétrico utilizado para llevar a cabo los ciclos redox.

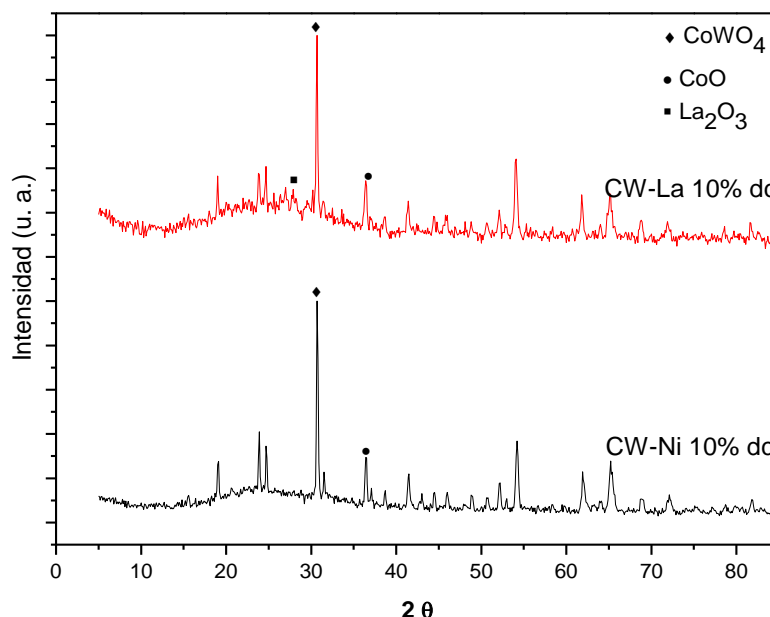


Figura 30. Difractogramas de las muestras CW Ni10 y CW La10 después de ciclos redox.

En la Figura 30, de nueva cuenta se identifican los picos representativos para el tungstenato de cobalto como fase principal (código 015851 para la ICSD) y bajas intensidades para el níquel metálico y el óxido de lantano. A su vez se pueden detectar pequeñas cantidades de óxido de cobalto y de la fase de óxido de tungsteno.

Tabla 7a. Tamaño de cristalita para las muestras impregnadas antes y después de ciclos redox.

MUESTRA	dp antes de ciclos (nm)	dp después de ciclos(nm)
CW Ni 5	29	30
CW La 5	29	31
CW Ni 10	29	29
CW La 10	29	35

Los tamaños de cristalita obtenidos mediante la Ecuación de Scherrer para las muestras impregnadas con níquel y con lantano son mostrados en la Tabla 7a. De tal forma que las muestras impregnadas con níquel no presentan ningún cambio en el tamaño de partículas y las de lantanos ligeros aumentos. En el caso de CW Ni5 y CW Ni10 el efecto estabilizador del material probablemente se debe a la disminución del tiempo de reacción. En general para todos los casos se mantiene constante el tamaño de partícula.

7.1.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En la Figura 31 se presentan las imágenes de microscopia electrónica de barrido de las muestras CW La5 y CW Ni5 antes y después de haberse expuestos a ciclos redox con metano-vapor de agua a 900°C.

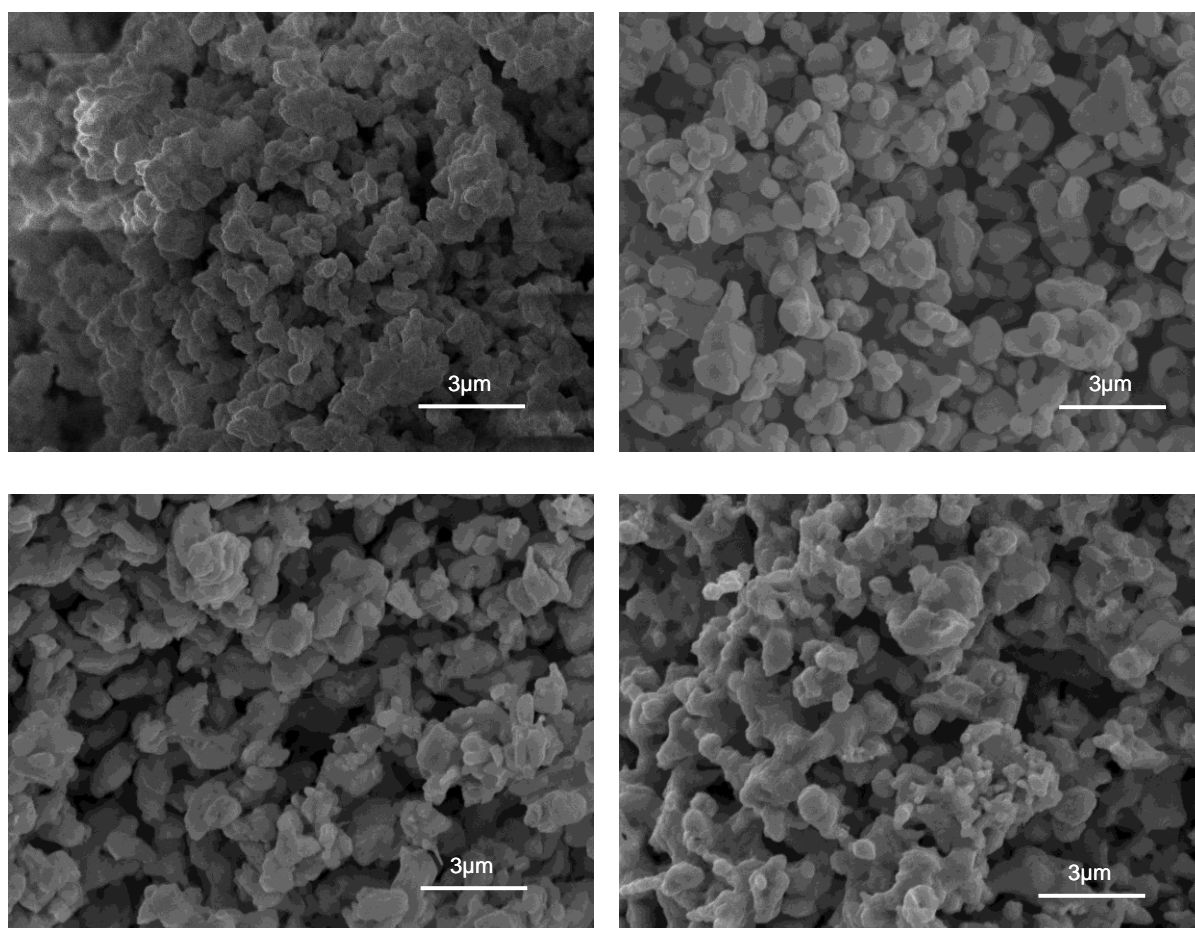


Figura 31. Micrografías de CW Ni5 antes y después de ser sometidas a ciclos redox (derecha arriba y abajo respectivamente) y CW La5 (izquierda arriba y abajo respectivamente).

El análisis de estas imágenes indica que mientras que para las muestras de tungstenato de cobalto con Ni antes de ciclos sus partículas presentan formas parecidas a hojuelas, para las de las muestras con 5% de La, estas tienden a ser más esferoides y con formas más definidas. Los tamaños de partícula de CW Ni5 se encuentran entre 0.8 y 2 μm . En cuanto los del CW La5 varían entre 1 y 2.5 μm . El examen de las micrografías mostradas en la Figura 31 de las muestras después de ser expuestas a atmósferas reductoras de metano y oxidantes con vapor de agua durante dos ciclos redox, indica un reacomodo en la morfología y distribución del tamaño de partícula, siendo éste más evidente para la muestra impregnada con Lantano que para las muestras con Níquel (inicia la formación de algunos cuellos entre las partículas). Los tamaños de partícula aquí son complicados de distinguir ya que la muestra tiende a formar aglomerados tanto para el níquel como para el lantano.

Las micrografías de las muestras de tungstenato de cobalto impregnadas con lantano y níquel al 10% antes y después de ciclos redox se pueden observar en la Figura 32.

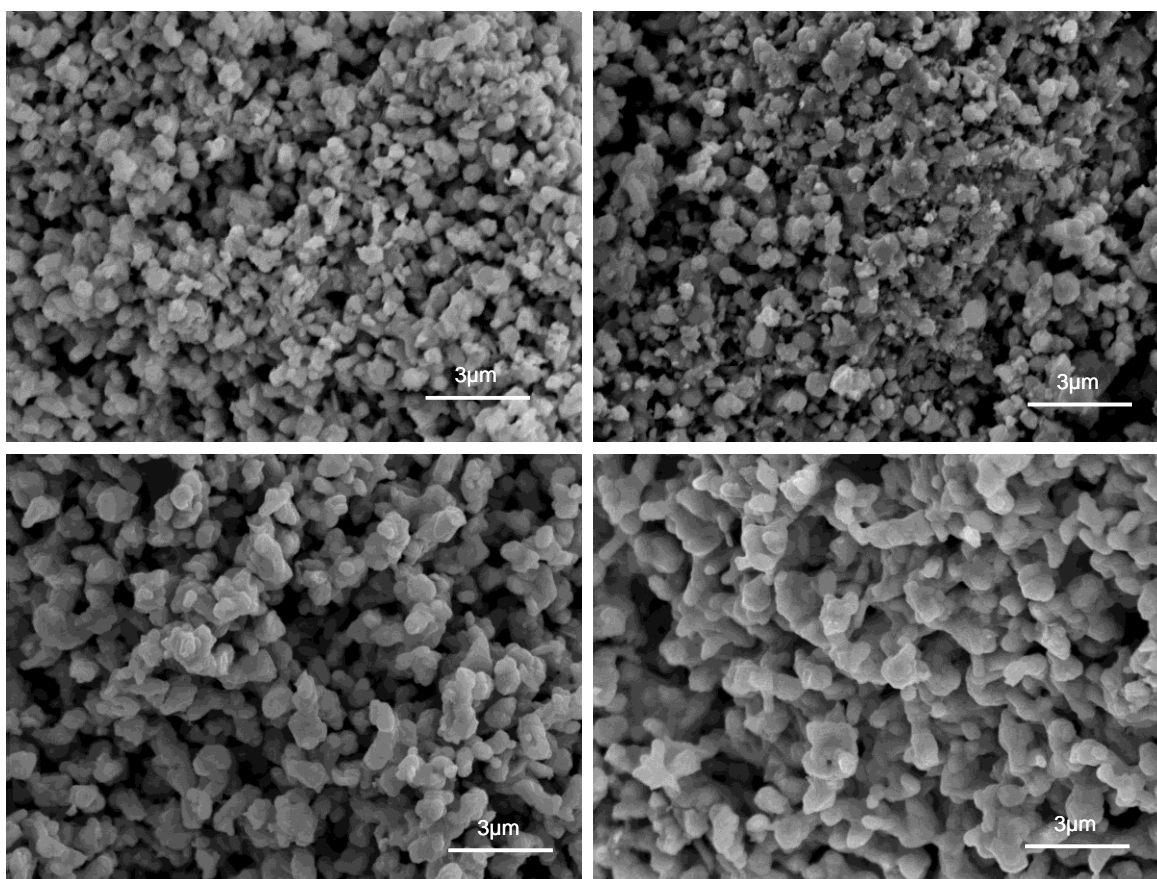


Figura 32. Micrografías de CW Ni10 antes y después de ser sometidas a ciclos redox (derecha arriba y abajo respectivamente) y CW La10 (izquierda arriba y abajo respectivamente).

En esta Figura se aprecian partículas con formas esferoidales con tamaños entre 0.5 y 1 μm para las muestras sin exposición a ciclos redox, observándose la presencia en algunos casos de pequeños aglomerados. Para los óxidos metálicos después de ciclos redox, muestran un leve crecimiento del tamaño de partícula, cuyas dimensiones varían entre 0.5 y 2.5 para ambas muestras (CW Ni10 y CW La 10) sin embargo, para el material que contiene La las uniones interparticulares son más evidentes.

7.2 EVALUACIÓN DEL MATERIAL A REACCIÓN EN CICLOS REDOX.

A. 7.2.1 Pruebas redox aceleradas.

Además de que tanto el óxido de cobalto como el de tungsteno no poseen una viabilidad termodinámica para su reoxidación a partir de vapor de agua, su comportamiento al ser sometidos a ciclos redox 5% $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 900°C y flujo de 100cc sufre una visible disminución en su capacidad oxido-reductiva conforme se someten a ciclos redox. Este comportamiento puede ser observado en el termograma de la Figura 33 para el Co_3O_4 , donde después de cinco ciclos redox se tiene una pérdida de actividad del 6.24%, a su vez en la Figura 34 exhibe el termograma del WO_3 , en el cual detrás de dos ciclos redox se evidencia como éste tiene una reducción en su actividad del 3.32%, tendencias que se mantienen a lo largo de ciclos posteriores.

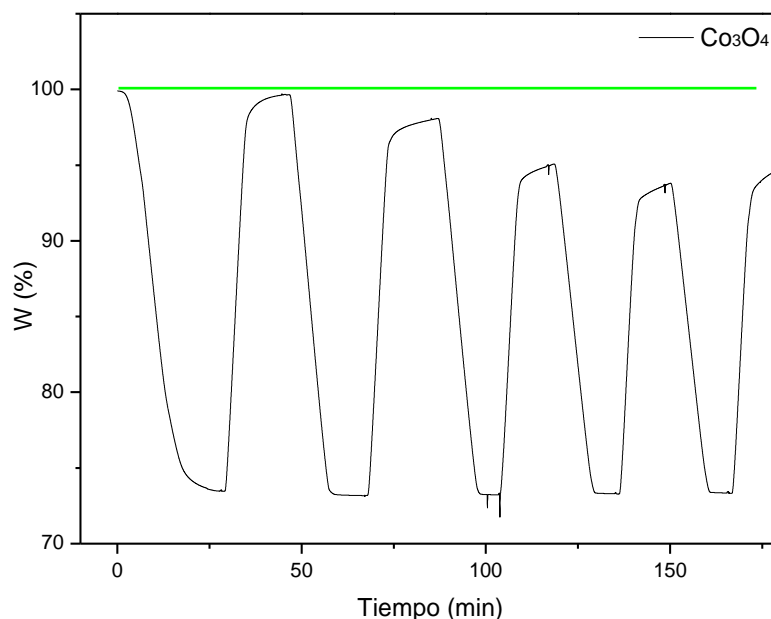


Figura 33. TG de cinco ciclos redox para la muestra Co_3O_4 .

Parte de la justificación que avala el MeO propuesto (CoWO_4) son las características que el tungstenato presenta en esta fase bajo condiciones de reacción. En la Figura 35 se muestra el termograma para la muestra CoWO_4 ss en el cual se observa la capacidad de reaccionar con metano al 5% en cuando menos cinco ciclos de óxido-reducción, regenerando el material mediante la oxidación con vapor de agua a 900°C .

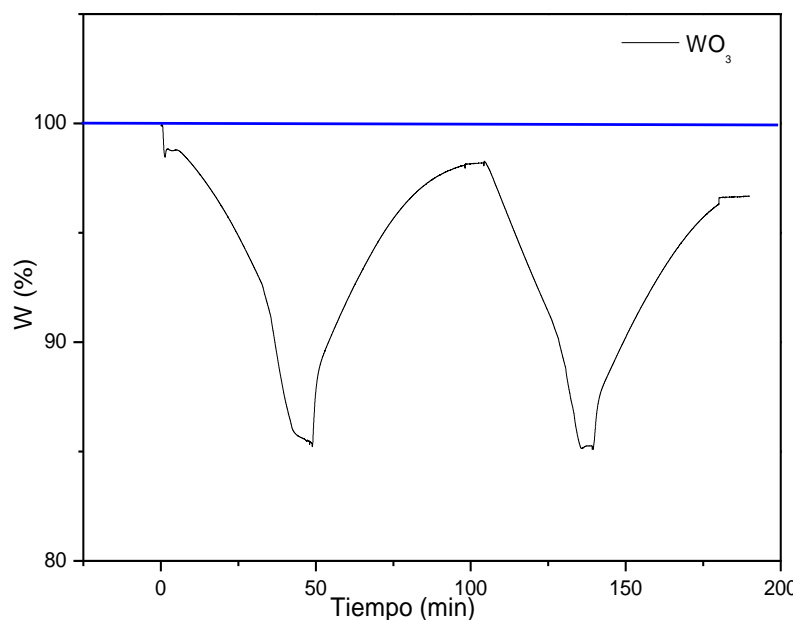


Figura 34. TG de dos ciclos redox para la muestra WO_3

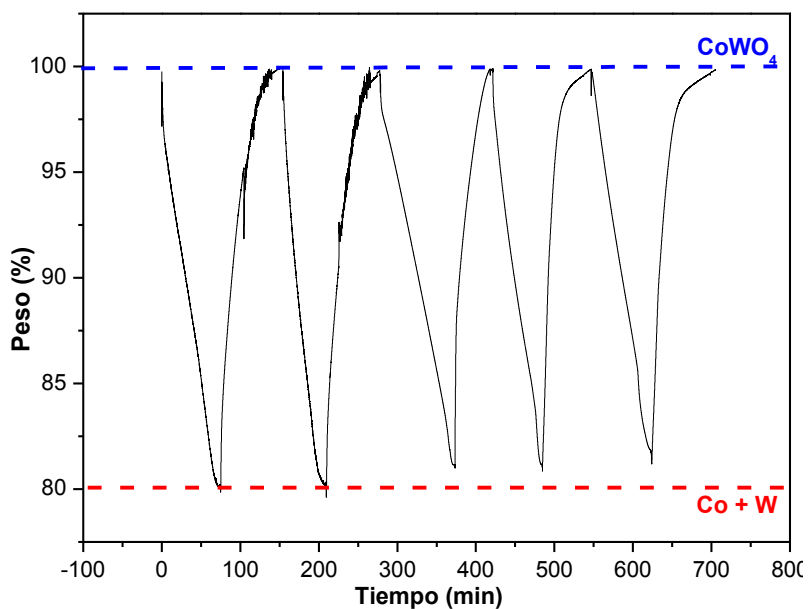


Figura 35. TG de cinco ciclos redox del CoWO_4 .

La estabilidad térmica del MeO propuesto fue evaluada sometiendo al material a un experimento multiciclo, el cual consiste en ciclos redox de H₂ al 5% / H₂O y 900°C. El comportamiento que exhibe el tungstenato de cobalto bajo estas condiciones se muestra en la Figura 36.

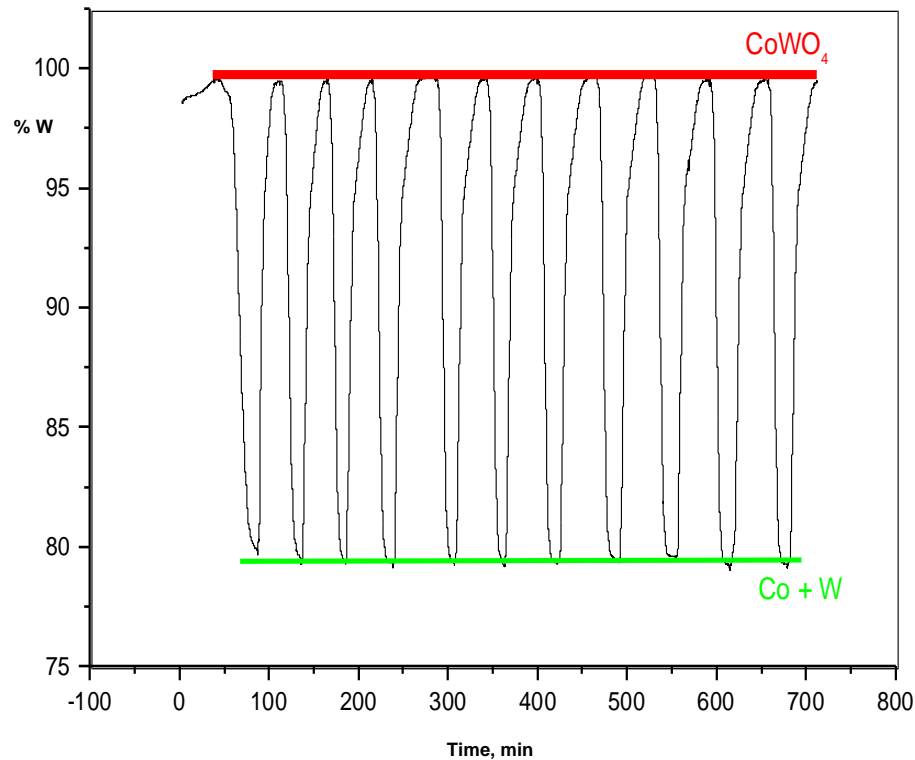


Figura 36. TG de 11 ciclos redox de CoWO₄.

7.1.2 Ciclos redox CH₄/H₂O.

En forma generalizada, antes de iniciar los ciclos redox en CH₄/H₂O para las muestras bajo estudio se llevó a cabo un ciclo redox de inducción, utilizando H₂ al 5% como agente reductor y vapor de agua para la reoxidación del material (no mostrado en los termogramas). La finalidad de exponer el material a este ciclo es el de prepararlo para que con mayor facilidad pueda realizar los ciclos redox en presencia de metano como lo expone Sosa [2008].

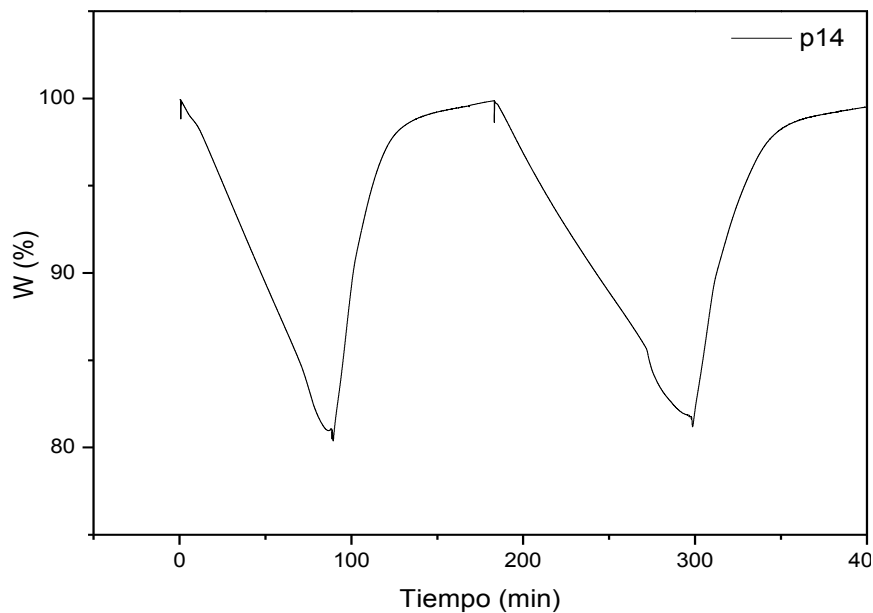


Figura 37. TG de dos ciclos redox de la muestra CW p14

En las Figuras 37 y 38 se presentan los termogramas con dos ciclos redox en un flujo de 100cc/min de CH_4 5%- H_2O a 900°C para las muestras CW p14 y CW p17, respectivamente. En ellas se aprecian como estos materiales son factibles de reducir bajo atmósfera de metano y mantiene su capacidad oxidante en casi un 100% entre ciclos de metano para ambas muestras. De la misma manera es viable su regeneración al ser oxidadas con vapor de agua hasta alcanzar la fase de la cual se parte en el proceso POX-MeO. Tal como Sosa et al [2005], y De Los Ríos et al [2005] lo describen para el óxido de cobre y el titanato de cobalto, donde evidencian la capacidad óxido-reductora del material de manera continua.

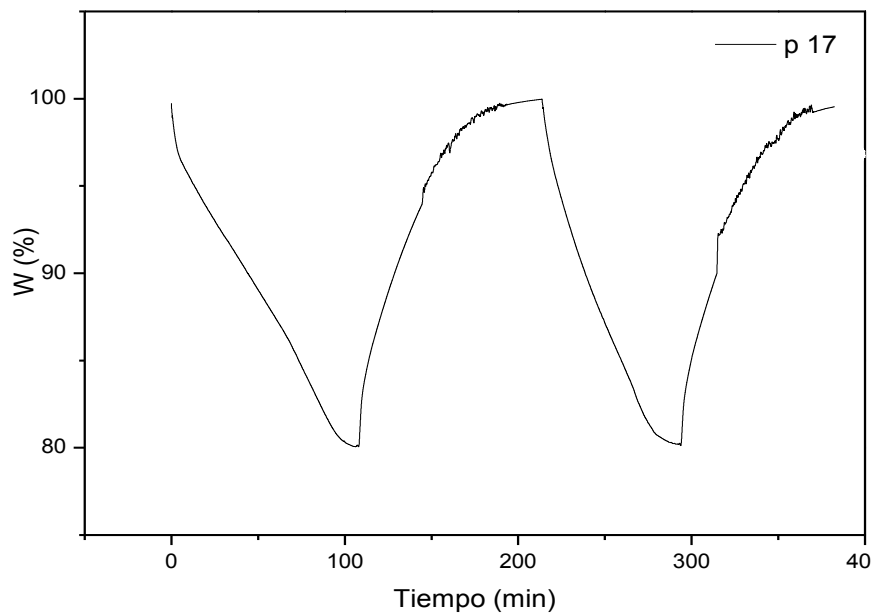


Figura 38. TG de dos ciclos redox de la muestra CW p17

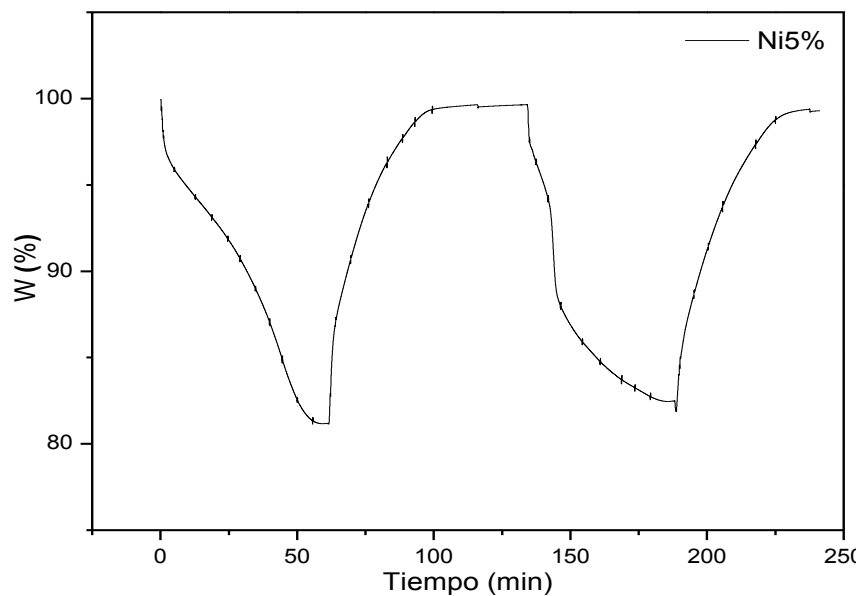


Figura 39. TG de dos ciclos redox de la muestra CW Ni5

En lo referente a las muestras impregnadas con níquel y con lantano al 5% en la Figura 39 se presentan dos ciclos redox para la muestra CW Ni5 donde la reactividad con metano y la regeneración con vapor de agua son mostradas bajo las mismas condiciones que para las muestra del tungstenato de cobalto base (CW p17 y CW p14).

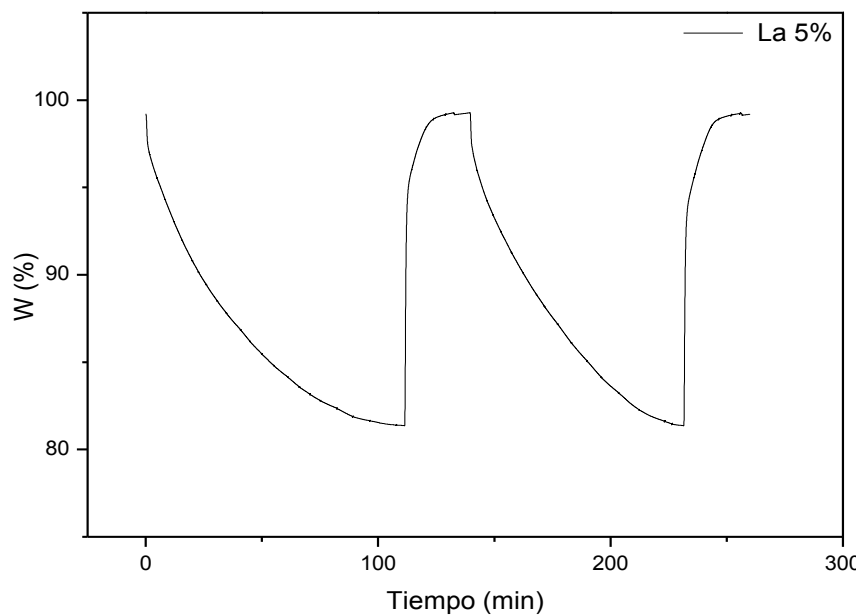


Figura 40. TG de dos ciclos redox de la muestra CW La5

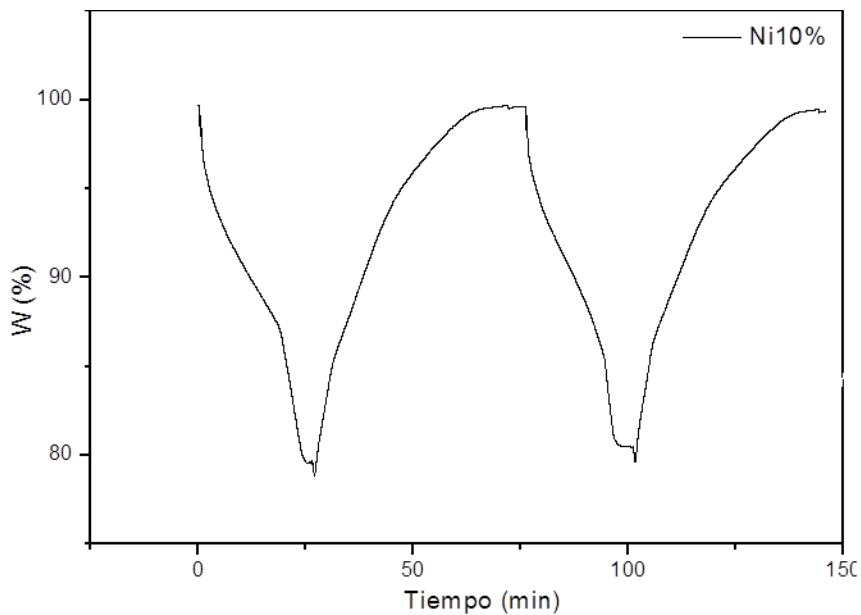


Figura 41. TG de dos ciclos redox de la muestra CW Ni10

A su vez en la Figura 40 se observan, como en la Figura 42, dos ciclos redox desarrollados por la muestra CW La5 (referidos a la muestra impregnada con lantano al 5%). De tal forma que se comprueban en ambos termogramas tanto reactividad como estabilidad al regresar en su mayoría a la fase original. En estas Figuras se muestra que el material que contiene níquel mantiene su capacidad oxidante en un 97% mientras que el que está adicionado con lantano lo hace en un 98%.

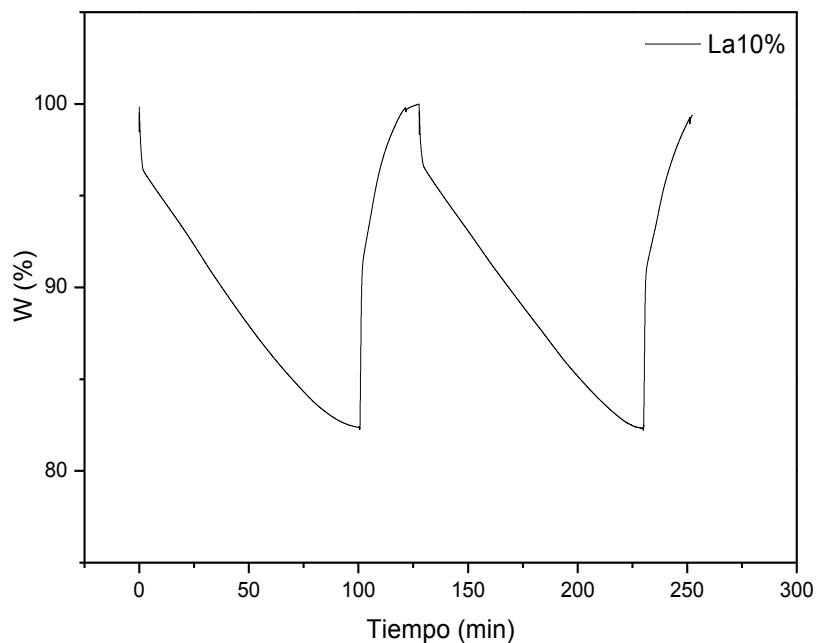


Figura 42. TG de dos ciclos redox de la muestra CW La10

Estos resultados indican que la adición de níquel y de lantano al material base, no afecta la capacidad oxidante del material, ya que tanto las muestras impregnadas al 5% como las que están al 10% la mantienen en aproximadamente 100 % entre los ciclos de metano.

Sin embargo, el efecto que provoca el agregar níquel o lantano al tungstenato de cobalto se localiza en la cinética del proceso. Revisando los ciclos redox realizados por termogravimetría se determinó para cada ciclo el rendimiento porcentual de reacción (rendimiento real multiplicado por 100 y dividido por el rendimiento teórico) que se alcanza después de 5 minutos de reacción, los cuales se concentran en la Tabla 8.

Tabla 8. Rendimiento porcentual que alcanza cada material después de 5 minutos de reacción

Muestra	CW base	CW Ni5	CW La5	CW Ni10	CW La10
1er Ciclo Conversión (%)	4.3	21.0	20.4	33.6	23.1
2do Ciclo Conversión (%)	4.7	22.0	21.3	33.6	24.1

Considerando el proceso global, la adición de Ni al 10 % genera que se incremente la velocidad de la reacción en 7 a 8 veces, con respecto al material base y para el caso del Ni al 5 % presenta el mismo efecto, salvo que en menor proporción (entre 4.5 y 5 veces). Este efecto puede ser atribuido a que el níquel actúa como catalizador sobre las reacciones principales del proceso (oxidación parcial y descomposición catalítica), según lo reportan Huszar et al. [1971], Gavalas et al. [1984] y muchos otros que estudian la reacción de oxidación parcial de metano empleando al Ni como catalizador. Además, los resultados obtenidos para el Ni al 10% concuerdan con los que publica Sun et al. [2005], quienes investigaron la carga óptima de este material como catalizador para esta reacción. Por otra parte, Konieczny et al. [2008], Rahman et al. [2006] y Choudary et al. [2001] utilizan al Ni como catalizador para la reacción de descomposición catalítica de metano y según los resultados obtenidos por estos estudios este material se ha convertido en el catalizador referencia para esta reacción.

El efecto de agregar óxido de lantano al tungstenato de cobalto también se ve reflejado en la velocidad de la reacción global, ya que una adición del 10 % produce un incremento superior a 5 veces con respecto al material base y agregarlo al 5 % el aumento se encuentra alrededor de 4.5 veces. No obstante que este efecto podría interpretarse como una función catalítica del La_2O_3 , Lodeng et al. [2007], Nishimoto et al. [2004] y Miao et al. [1997] reportan que este material funciona como un promotor del cobalto como catalizador sobre la oxidación parcial de metano.

En la presente investigación, el cobalto en estado metálico es autogenerado por la reacción solido-gas del tungstenato de cobalto en presencia de metano al inicio de la reacción y posteriormente éste puede actuar como catalizador. Y, a diferencia del material base, las muestras adicionadas con La, el cobalto está promovido haciendo que la reacción se lleve a cabo a mayor velocidad.

7.3 RESULTADOS DEL SEGUIMIENTO DE RXN

7.3.2 Pruebas Termogravimetría-Cromatografía (TG-CG).

La evaluación de los materiales bajo estudio se llevó a cabo mediante la reacción con metano a través del sistema Termogravimetría-Cromatografía (TG-CG) procedimiento establecido en la sección experimental (sección 6.2.4). Los resultados de la evaluación de todas las muestras se presentarán para los primeros cincuenta minutos de la reacción de reducción, con excepción de aquellos materiales que requirieron un tiempo menor para la reducción.

a) Balance de materia para la muestra CoWO_4 -base (CW base).

En la Figura 43 se muestra la gráfica del comportamiento termogravimétrico de la muestra CW base en reacción con metano al 5% a 900°C , cuyos productos se analizan vía cromatografía de gases.

Como se puede observar en el termograma mostrado en esta Figura los dos ciclos redox con metano presentan un comportamiento similar. A partir del segundo los ciclos subsiguientes tienden a estabilizarse tanto en su capacidad oxidante como en su comportamiento cinético como lo establecen De los Ríos et al. [2008]. Las pequeñas señales (semejante a ruido) que se observan durante el transcurso de los ciclos redox, corresponden a los tiempos donde se extrajo gas producto del horno-reactor del TG para posteriormente ser analizado por cromatografía.

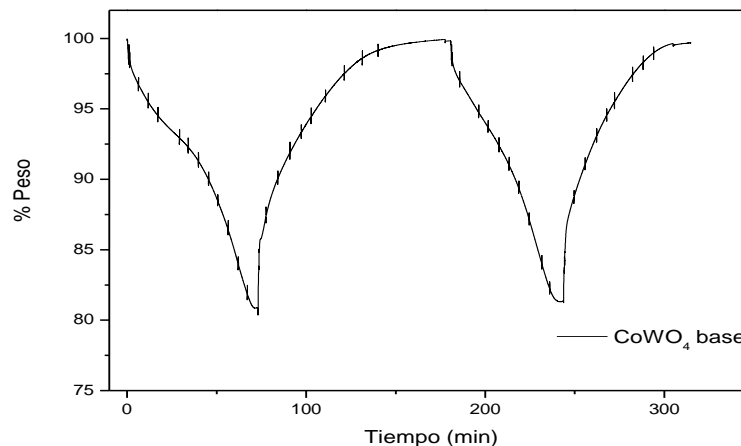


Figura 43. TG-CG del CW base primer y segundo ciclo redox.

La composición de los gases de salida del horno-reactor obtenida por cromatografía, durante el primer ciclo de reducción (CH_4 al 5%/H₂O a 900°C) para la muestra de tungstenato de cobalto base es mostrada en la Figura 44. Como puede observarse se presenta la mayor generación de hidrógeno (0.096 mmoles) entre los 10 y 20 minutos iniciales, además de que la relación molar H₂/CO alcanza hasta un valor de cuatro (reacción de oxidación parcial H₂/CO = 2), este mayor contenido de hidrógeno se atribuye a la reacción de descomposición catalítica del metano mediante la reacción (36), la cual se lleva a cabo en forma paralela a la oxidación parcial, reacción (19).



Posterior a los 20 minutos de reacción, la producción de hidrógeno presenta una ligera disminución de aproximadamente un 10%, la cual se mantiene hasta el final de la reacción.

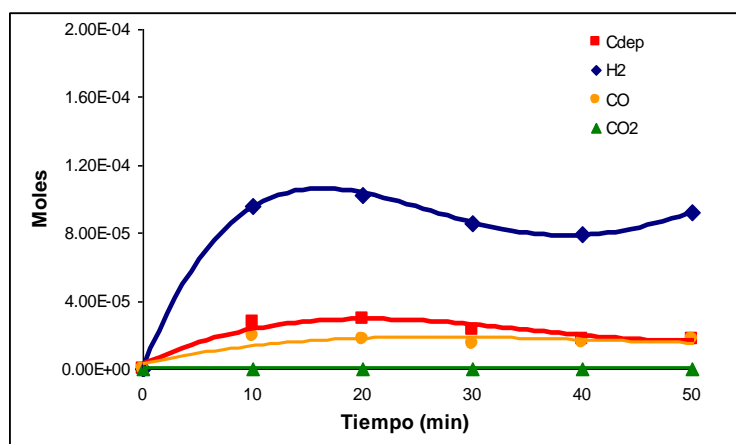


Figura 44. Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW base con CH₄

En cuanto al dióxido de carbono solamente se detectan pequeñas cantidades, lo que significa que la reacción de oxidación total del metano, reacción (37) no es favorecida bajo estas condiciones.



Estos resultados concuerdan con lo reportado por Dai et al. [2008] quienes indican que la cantidad de CO₂ producto de la oxidación total del metano es menor a un 5%. La determinación de la cantidad de carbón depositado producto de la descomposición catalítica se obtuvo mediante el balance de masa para el carbono, la cual se presenta en la Figura 44.

En la Figura 45 se presenta el comportamiento de la selectividad hacia las reacciones más importantes del proceso (oxidación parcial, oxidación total y descomposición catalítica) durante los primeros cincuenta minutos de reacción, el cual fue obtenido a partir del balance de carbono. De esta Figura puede ser observado que al inicio de la reacción (10 minutos) la mayor selectividad es hacia la descomposición catalítica (>50%), mientras que la selectividad a la oxidación parcial presenta un comportamiento creciente. Sin embargo, a partir de los 13 minutos y hacia al final de la reacción, la desc-cat decrece considerablemente, mientras que la oxidación parcial del metano alcanza la máxima selectividad (>80%).

Este comportamiento puede ser explicado debido al primer paso de la reacción solido-gas del tungstenato de cobalto con el metano, mediante la cual el cobalto se reduce a cobalto metálico, según el análisis termodinámico que presenta De Los Ríos et al [2007]. No obstante que el cobalto metálico puede actuar como catalizador tanto para la descomposición catalítica [Abbas et al 2009] como para la oxidación las parcial de metano [Lodeng et al 2007, Nishimoto et al 2004], al parecer bajo las condiciones iniciales que se presentan en este proceso (temperatura, cantidad de catalizador, concentración de metano y ausencia de oxígeno en fase gaseosa) es favorecida en mayor grado la reacción de descomposición catalítica.

Acorde al avance del proceso la superficie del cobalto se satura con el carbono, producto de la desc-cat, el cual habría que difundir hacia el interior del material para mantener activa esta reacción [Li and Smith, 2008]. Sin embargo, esta difusión deberá de competir con la difusión del metano hacia el interior del material, que en teoría la difusión de un gas posee una mayor velocidad con respecto a la de un sólido a través del mismo material y bajo las mismas condiciones.

El argumento anterior puede ser avalado comparando el coeficiente de difusión del metano respecto al del carbono, ambos para el cobalto y a una temperatura entre 900 y 950°C, cuyos valores se encuentran en 5.91×10^{-9} m²/s para el CH₄ [Dufour et al., 2009] y 6.62×10^{-12} m²/s para el carbono [Nieto-Márquez et al., 2008], siendo cuando menos tres órdenes de magnitud la diferencia entre ellos y a favor del metano. Este fenómeno es la razón de porque la oxidación parcial de metano tiende a ser la reacción que más contribuye en la generación de hidrógeno hacia el final del proceso.

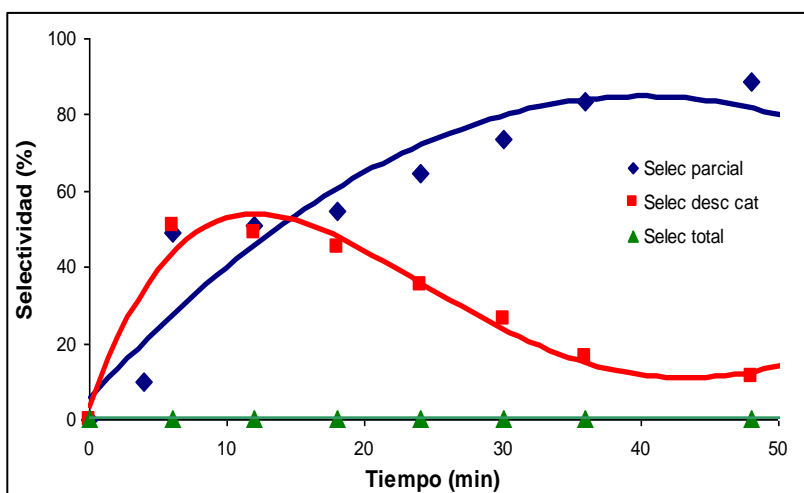


Figura 45. Selectividades para la primera reducción de la muestra CW base

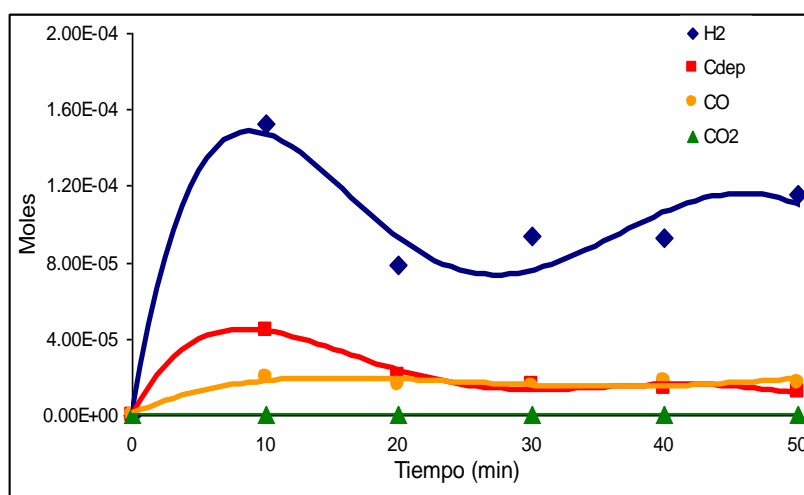


Figura 46. Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW base con CH₄

El comportamiento de la composición de los gases de salida producidos durante el segundo ciclo de dicha muestra se exhibe en la Figura 46, el cual es muy semejante al del primer ciclo redox. Sin embargo, comparativamente con el anterior, se aprecia un incremento del 50% en el máximo de la generación de hidrógeno (0.15mmoles).

En la Figura 47 se proporciona la selectividad a cada una de las reacciones principales que se presentan durante el proceso global. La descomposición catalítica alcanza su máximo (alrededor del 70%) en los primeros 20 minutos, para posteriormente iniciar su descenso y dar paso a que se incremente la

reacción de oxidación parcial adquiriendo su mayor porcentaje (superior al 80%) hacia los 50 minutos.

Estos incrementos en la producción de hidrógeno como en la selectividad hacia la desc-cat se presume se deban a la presencia del cobalto metálico (catalizador) [Avdeeva et al 1999, Abbas et al 2009] que permanece de forma inherente durante el proceso de reoxidación. Esto significa que a las condiciones de reoxidación persisten trazas de cobalto en estado metálico, lo que concuerda con el análisis termodinámico de la regeneración Figura 16 y con lo reportado con Tuti y Pepe [2008]. Esta pequeña cantidad de cobalto en estado metálico afecta el inicio de la reacción, ya que no es necesario a que se dé la reducción del cobalto para que empiece la desc-cat, provocando a la vez que la reacción de oxidación parcial de metano arranque y se desarrolle más lentamente, comparativamente al primer ciclo.

De esta misma Figura, es de hacer notar, que para el segundo ciclo redox, al igual que para el primer ciclo, la oxidación total del metano no es significativa.

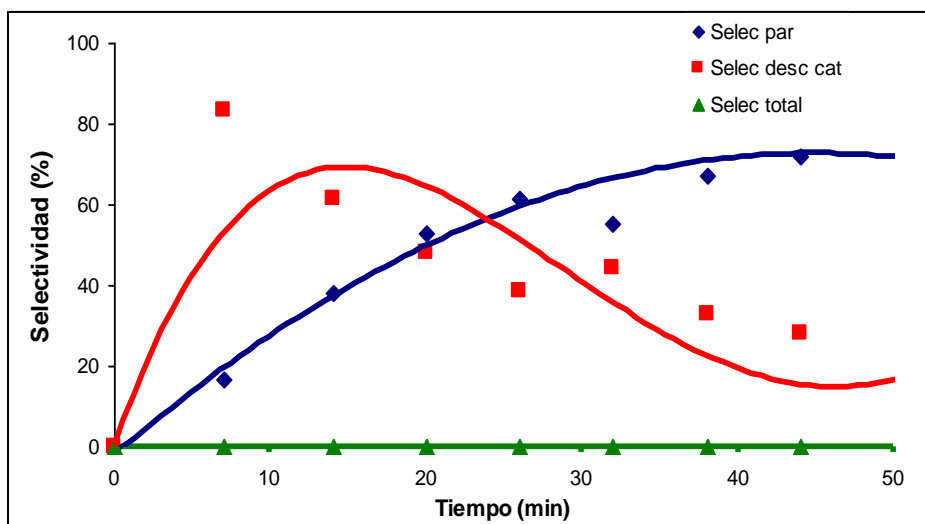


Figura 47. Selectividades para la segunda reducción del CW base

b) Balance de materia para la muestra $\text{CoWO}_4 \text{ Ni}_5$ (CW Ni5).

Para realizar el balance de materia de la muestra CW Ni5 se consideraron los resultados de la exposición del material a dos ciclos redox $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 900°C . Durante la reacción en estos ciclos se adquirieron muestras del gas producto tanto en la reducción como en la oxidación. En la Figura 48 se observa el termograma de las reacciones cíclicas.

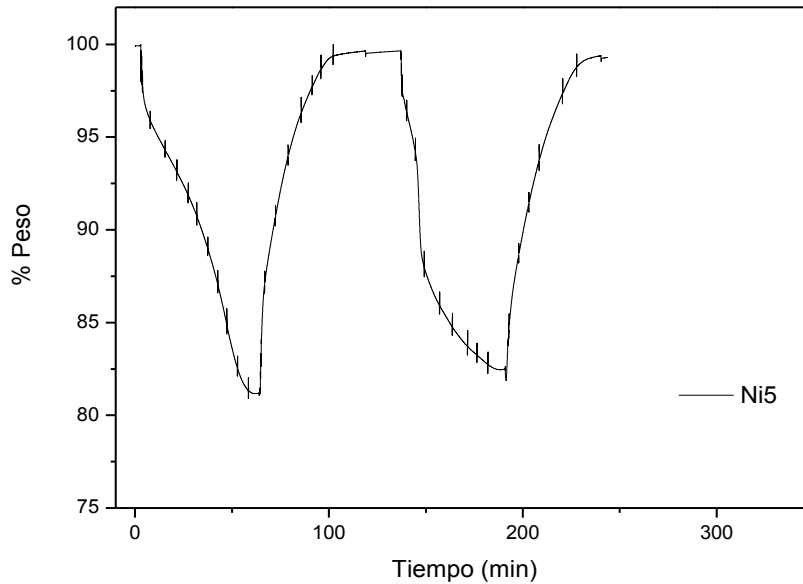


Figura 48. TG-CG para la muestra CW Ni5 primer y segundo ciclo redox

El comportamiento de los gases de salida para el primer ciclo de la muestra CW Ni5 se presenta en la Figura 49. En dicha Figura se observa un máximo en la generación de hidrógeno de aproximadamente 0.19 mmoles en los primeros diez minutos, la cual está asociada con la suma de los productos de las reacciones de desc-cat y oxidación parcial de metano. Pasado este tiempo y hacia el final de los 50 minutos, la producción de hidrógeno cae hasta casi la mitad de la concentración máxima.

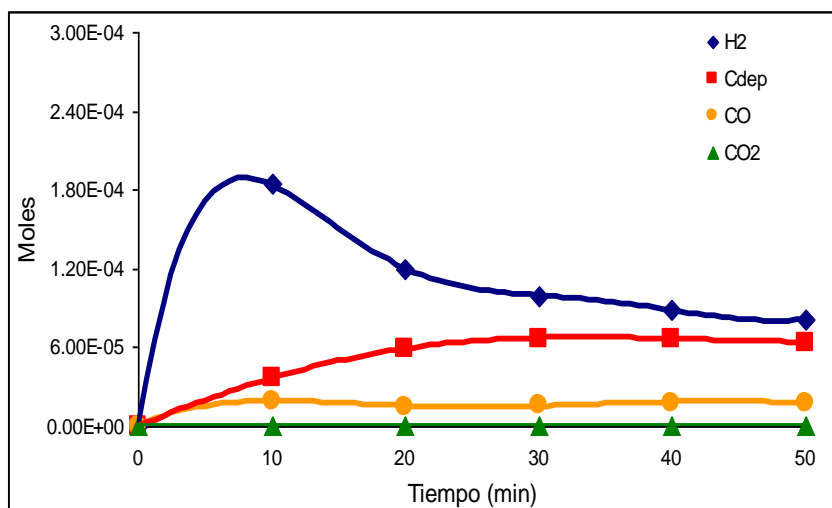


Figura 49. Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW Ni5 con CH4

Analizando la Figura 50, donde se presentan las selectividades que exhibe el material hacia las reacciones principales del proceso (36), (19) y (37), se puede considerar que la mayor contribución en la generación del hidrógeno la provee la desc-cat. Esto puede ser atribuido a la presencia del níquel en el sólido, el cual actúa como catalizador de la reacción de descomposición catalítica.

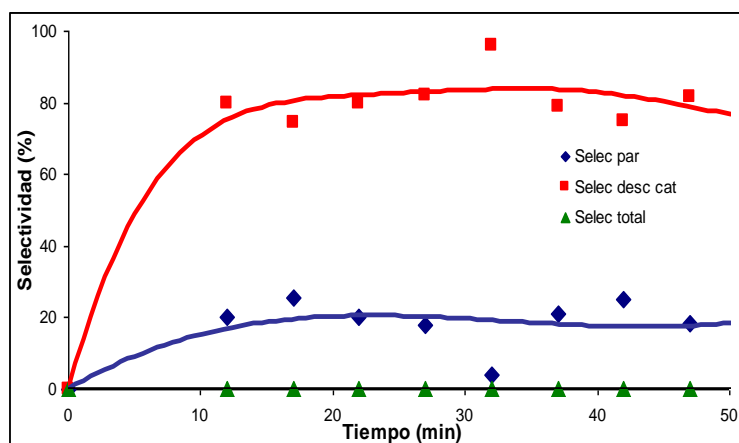


Figura 50. Selectividades para la primera reducción de la muestra CW Ni5.

Si bien el níquel funciona como catalizador tanto para la descomposición catalítica [Abbas et al., 2009; Li and Smith, 2008] como para la oxidación parcial de metano [Enger et al., 2008; Christensen et al., 2006], sin embargo, como ya se explicó anteriormente para la presencia de cobalto metálico, las condiciones de reacción existentes propician a que se inicie la descomposición del metano y a diferencia del cobalto, el níquel tiene la capacidad de mantenerse activo para esta reacción, dejando al cobalto que se ocupe de la oxidación parcial,

El modelo comúnmente aceptado para el crecimiento de carbono a partir de un catalizador metálico involucra la descomposición del reactivo sobre la superficie de una partícula del metal seguida por la difusión de los átomos hacia el interior del metal [Jong and Geus, 2000]. El coeficiente de difusión del carbono en el níquel ($1.47 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$) es superior que el registrado para el cobalto ($6.62 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$) [Nieto-Márquez et al., 2008; Yokohama et al., 2008], lo cual sugiere que existe una velocidad de crecimiento mayor sobre el níquel. Por lo que, la capacidad que posea el catalizador para que esos átomos de carbono puedan migrar casi instantáneamente a otras zonas del material es lo que hace que éste permanezca activo hacia la descomposición del metano, infiriendo que la fuerza impulsora en esta reacción es la difusión del metano a través del catalizador. De lo contrario, si los átomos de carbono permanecen en la superficie, estos podrían cubrirla rápidamente formando una capa y desactivarla por subsecuentes depositaciones [Suelves et al., 2005].

Considerando que las condiciones de reacción son propicias para la desc.cat, que las propiedades catalíticas que posee el níquel para esta reacción son superiores respecto a las del cobalto y los resultados obtenidos del seguimiento de reacción del material conteniendo Ni (CW Ni5), por simple deducción se puede pensar que éste atenderá a esta reacción, dejando al cobalto en disponibilidad para que interaccione con el metano a través de la oxidación parcial.

En la Figura 51 se presenta la composición de los gases de salida de la reacción que se lleva a cabo entre el CW Ni5 y el metano, cuya tendencia es muy semejante a la del primer ciclo. Sin embargo, exhibe un incremento superior al 30% con respecto a la del primer ciclo en su generación de hidrógeno máxima (0.25 mmoles) antes de los primeros 10 minutos. Ocurrido este tiempo la producción de hidrógeno baja a casi una tercera parte (cantidad muy semejante a la generada en el primer ciclo sobre el mismo tiempo de transcurrida la reacción).

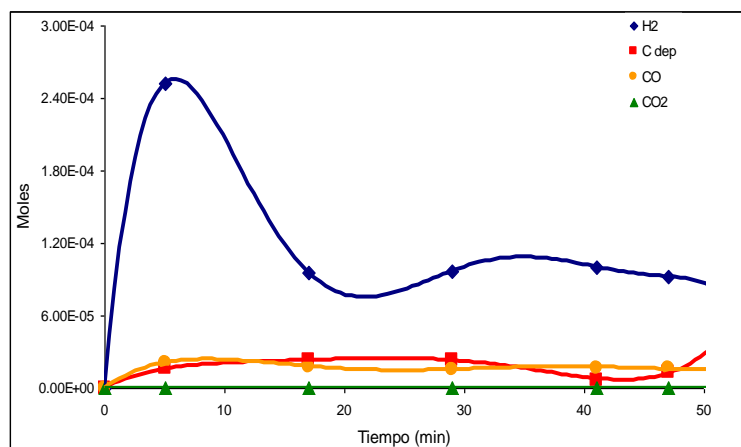


Figura 51. Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW Ni5 con CH₄

El análisis de las selectividades que exhibe el CW Ni5 (Figura 52) en el segundo ciclo hacia las reacciones de descomposición catalítica y oxidación parcial de metano, indica que la desc-cat es la que principalmente contribuye en la generación de hidrógeno durante todo el proceso. Sin embargo, a diferencia del primer ciclo, la oxidación parcial tiene mayor participación al inicio de este ciclo, siendo ésta la que posiblemente origine el incremento mencionado en la producción de hidrógeno.

Este comportamiento puede ser entendido tomando en cuenta lo expuesto para el primer ciclo en cuanto a que el cobalto tiene disponibilidad para reaccionar con el metano a través de la oxidación parcial, dado que el níquel asiste a la descomposición catalítica. Además, no obstante que todos los materiales

recibieron un ciclo redox de inducción (H_2/H_2O), al parecer los óxidos de cobalto requieren de un periodo de inducción en el que al cobalto se le exponga con el gas reactante (metano), para que mejore su actividad, según explican Li y Smith [2008], quienes realizaron un estudio comparativo entre el desempeño del Co (del Co_3O_4) y del Ni (del NiO) como catalizadores para interaccionar con el metano bajo las mismas condiciones.

Entonces, este incremento en la generación de hidrógeno que se aprecia al inicio de la reducción del segundo ciclo, puede ser explicado considerando al primer ciclo como ese lapso de inducción que necesita el cobalto para mejorar su actividad y que la participación de éste ante la presencia de metano va estar direccionada a la oxidación parcial.

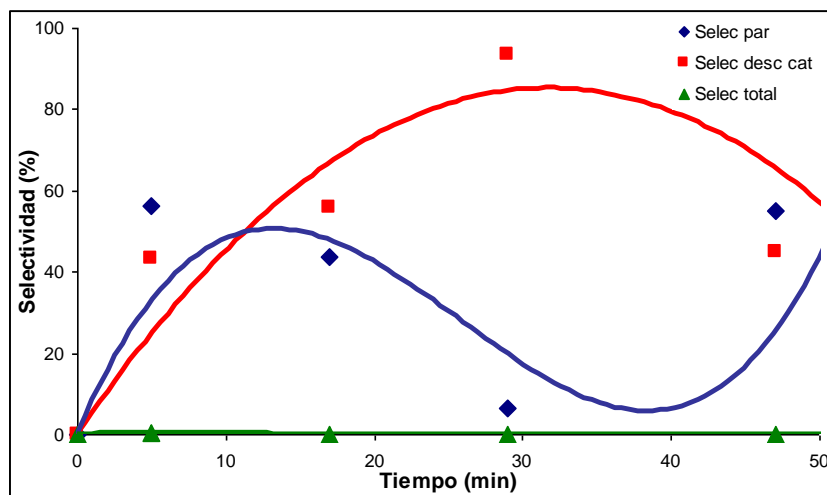


Figura 52. Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW Ni5.

c) Balance de materia para la muestra $CoWO_4 Ni_{10}$ (CW Ni10).

En la Figura 53 se muestra el termograma, en el cual se incluyen los dos ciclos redox que fueron utilizados para obtener muestra de los gases producto de la reacción entre el metano y el CW Ni10. Dado que este material exhibe una cinética 3 veces más rápida en comparación al tungstenato de cobalto base para alcanzar la completa reducción del cobalto y del tungsteno, la cantidad de puntos muestreados es menor en comparación a los tomados en el resto de los materiales en estudio.

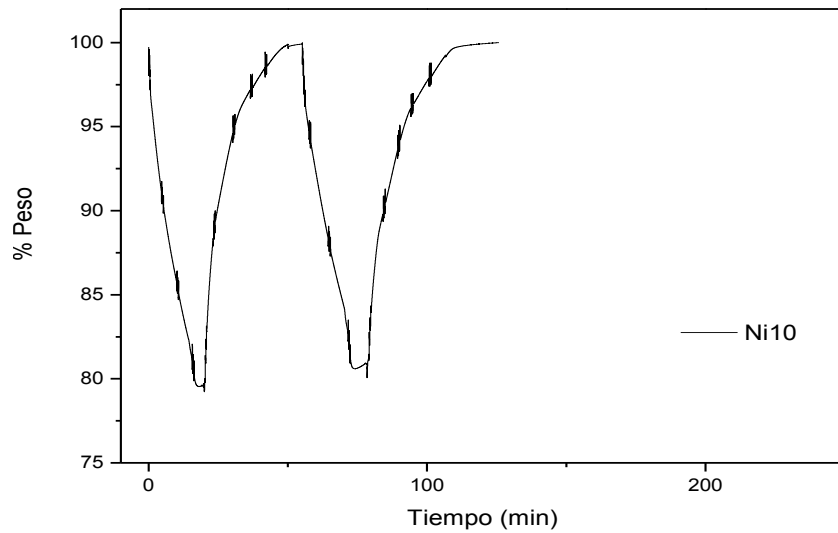


Figura 53. TG-CG para la muestra CW Ni10 primer y segundo ciclo redox

Del análisis obtenido del muestreo del producto de la reacción entre metano y CW Ni10, se determina el comportamiento que presentan los principales gases para la reducción del primer ciclo el cual se muestra en la Figura 54.

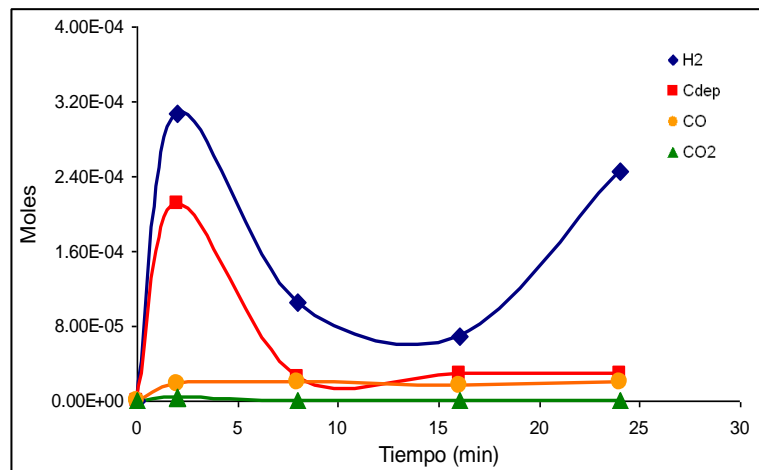


Figura 54. Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW Ni10 con CH_4

En esta Figura se puede apreciar que los valores más altos para la producción de hidrógeno (0.31 mmoles) y de carbón depositado se obtienen antes de los primeros 5 minutos de reacción y comparando los valores obtenidos tanto con el CW base como con el CW Ni5, la generación de hidrógeno que se obtiene a partir del CW Ni10 es considerablemente superior.

Analizando el comportamiento de las selectividades hacia la descomposición catalítica de metano así como para la oxidación parcial (principales reacciones que toman lugar durante la reducción del óxido metálico mixto), Figura 55, claramente se puede establecer que la desc-cat es la que predomina durante los primeros veinticinco minutos de reacción, presentando su máximo valor (>80%) alrededor de los cinco minutos y disminuyendo suavemente hasta llegar al 60% hacia el final de la reacción. Cuando la selectividad a la desc-cat empieza a disminuir, la selectividad hacia oxidación parcial inicia su ascenso, alcanzando un 40% hacia el final de los veinticinco minutos.

El comportamiento que exhibe la selectividad hacia la desc-cat puede ser atribuido a la combinación de una serie de factores que la favorecen, que entre otros se encuentra: la presencia de níquel metálico, el cual en este material se agregó en una mayor cantidad (10% en peso), a las excelentes propiedades catalíticas que posee el Ni para la reacción de descomposición catalítica de metano [Li and Smith, 2008] y a las condiciones de reacción que se presentan durante el paso de reducción (temperatura, cantidad de catalizador, concentración de metano y ausencia de oxígeno en fase gaseosa).

Probablemente cuando el Ni va acumulando en su superficie cierta cantidad de carbono depositado, éste inicia su proceso de desactivación [Suelves et al., 2005] y así dar paso a que la reacción de oxidación parcial de metano empiece a figurar, dado que, como se mencionó anteriormente, el cobalto está disponible para reaccionar con el CH₄.

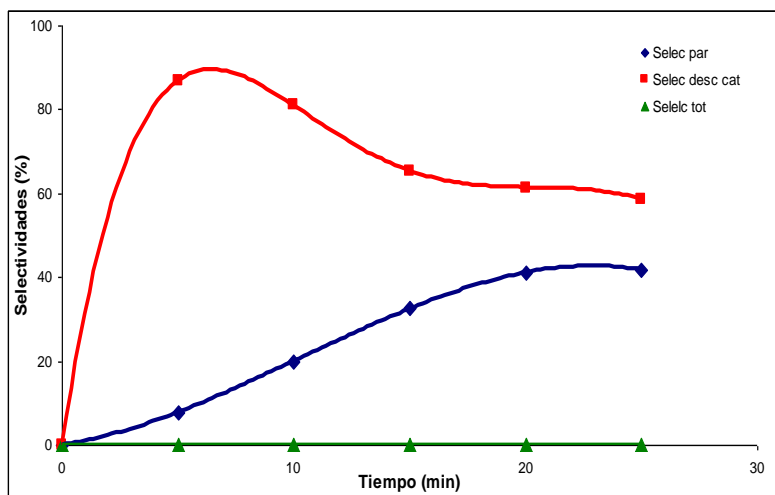


Figura 55. Selectividades para la primera reducción de la muestra CW Ni10

La composición de los gases de salida producto de la reacción en el primer ciclo de reducción del CW Ni10 con el metano, se presenta en la Figura 56. De esta

Figura se puede determinar un máximo en la generación de hidrógeno de aproximadamente 0.25 mmoles en los primeros diez minutos de reacción, la cual está relacionada con la evolución de los productos de la desc-cat y de la oxidación parcial de metano. Después de este tiempo y hacia el final de los 25 minutos, la producción de hidrógeno cae hasta casi la tercera parte de la producción máxima y en los últimos cinco minutos se detecta una producción considerablemente importante. Sin embargo, al comparar los valores máximos obtenidos en el primer con el segundo ciclo de la reducción del tungstenato de cobalto impregnado con Ni al 10%; puede estimarse que la producción de hidrógeno solo alcanza un 70% de la generada en el primer ciclo.

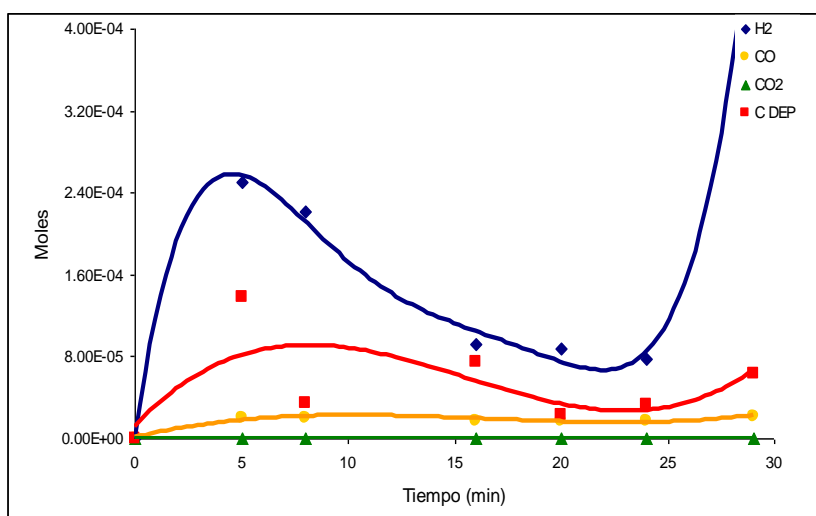


Figura 56. Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW Ni10 con CH₄

Analizando la Figura 57, donde se presentan las selectividades que exhibe el material hacia las reacciones principales del proceso, se puede establecer que la mayor contribución en la generación del hidrógeno durante la reducción del óxido metálico la provee la desc-cat. Esto puede ser atribuido a la presencia del níquel en el sólido, el cual actúa como catalizador de la reacción de descomposición catalítica. La disminución paulatina en la selectividad hacia la desc-cat después de los 15 minutos de reacción, puede ser atribuida al proceso de desactivación inherente a la reacción de descomposición de metano que presumiblemente está sufriendo el Ni como catalizador de esta reacción. Pero, también puede ser apreciado que la selectividad hacia reacción de oxidación parcial del metano, iniciada por el cobalto del CoWO₄ presenta un comportamiento creciente, el cual puede ser explicado considerando que a medida que la desc-cat disminuye, permite que el metano pueda difundir hacia el interior del óxido metálico y así reaccionar con el núcleo de tungstenato de cobalto a través de la oxidación parcial.

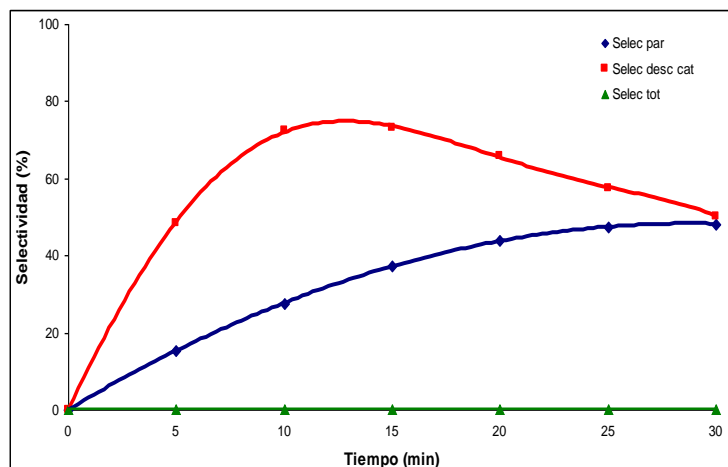


Figura 57. Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW Ni10

d) Balance de materia para la muestra CoWO4 La5 (CW La5).

En la Figura 58 se presenta el termograma de pérdida de peso en función del tiempo, el cual incluye dos ciclos redox y que fue llevado a cabo a una temperatura de 900°C, bajo una atmósfera de metano y en presencia de vapor de agua durante la reducción y oxidación del tungstenato de cobalto adicionado con 5% de óxido de lantano (CW La5).

La conversión que se logra en la reducción y en la oxidación es del 99% tanto para el primer como para el segundo ciclo, la recuperación en el peso asegura que se alcanza la fase deseada. Como puede apreciarse en esta Figura, el tiempo requerido para llevar a cabo la reducción del cobalto y del tungsteno hasta estado metálico es considerablemente grande, lo que permitió realizar la toma de gas producto un buen número de veces, para finalmente analizar este gas por CG.

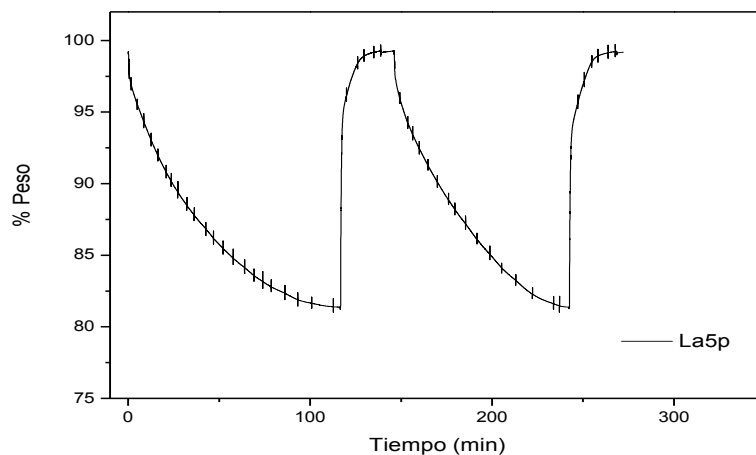


Figura 58. TG-CG para la muestra CW La5 primer y segundo ciclo redox

La composición a través del tiempo del producto de la reacción entre el metano y el CW La5 del primer ciclo se presenta en la Figura 59, donde se puede observar la presencia de un máximo en la producción de hidrógeno de aproximadamente de 0.097 mmoles, en los 10 primeros minutos de reacción. El valor alcanzado en la generación de hidrógeno es muy similar al obtenido por el material base, sin embargo, cuando es comparado con las cantidades generadas por los materiales impregnados con níquel este valor es relativamente menor.

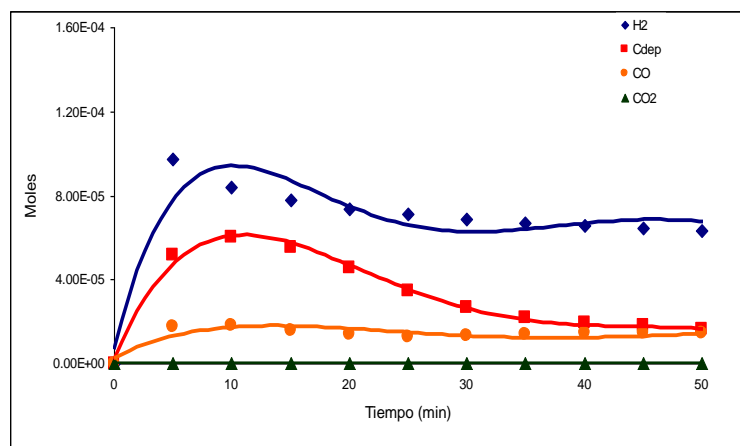


Figura 59. Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW La5 con CH₄

En la Figura 60 se presenta la evolución de las selectividades durante el primer ciclo de reducción. Al igual que para el material base, la selectividad hacia la desc-cat es la que domina casi todo el proceso, presenta su máximo (> 80%) dentro de los primeros 20 minutos, para posteriormente iniciar su caída hasta cerca del 40%, este comportamiento podría atribuirse a la posible desactivación del material por depositación de carbono. Sin embargo, a partir de que la selectividad de la desc-cat desciende, la selectividad hacia la reacción de oxidación parcial de metano crece, alcanzando su máximo hacia el final de la reacción (~ 60%).

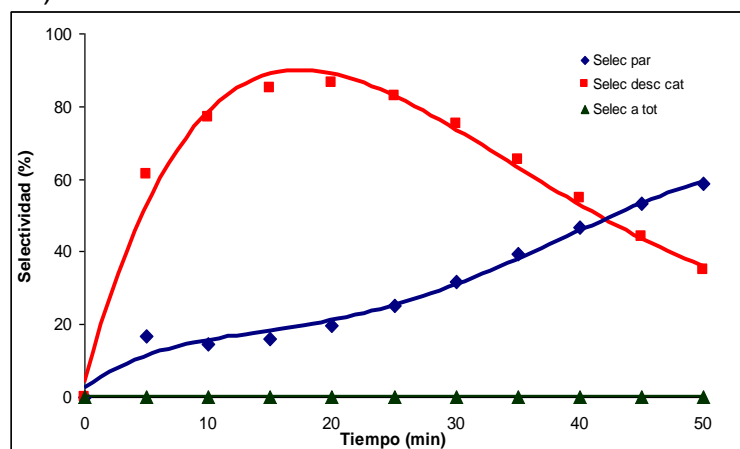


Figura 60. Selectividades para la primera reducción de la muestra CW La5

La tendencia de las selectividades que exhibe el CW La5 hacia la desc-cat y oxidación parcial de metano, descrita en el párrafo anterior, es semejante a la que presenta el material base (Figura 45), con la diferencia de que los máximos que exhibe este material favorecen a la desc-cat. Esto puede ser explicado considerando el hecho de que el La_2O_3 es un promotor multifuncional ya que puede potencializar al catalizador de diferentes maneras, según sea el caso: Cunha et al. [2009] propone que el La_2O_3 puede actuar como un buen promotor de textura; también puede conducirse como un promotor electrónico, mostrando un desplazamiento negativo en la energía de enlace en el catalizador, a través de una transferencia de carga desde el óxido de lantano al metal.

Un incremento en la densidad de electrones sobre el catalizador se considera que se mejora la transferencia de estos al metano adsorbido, facilitando así la ruptura del enlace C-H. Por otro lado, los catalizadores de Co (máscicos o soportados) promovidos con Ce y La presentan actividades considerables para la oxidación parcial de metano. La adición de estos promotores beneficia la labor del catalizador ya que incrementa la selectividad al CO y disminuye la velocidad de formación de especies carbonosas, posiblemente debido a que favorece el proceso de adsorción y descomposición del oxígeno sobre esos catalizadores promovidos [Lucrédio et al., 2008].

Así la reacción de desc-cat esta privilegia en la mayor parte de la reacción. Este comportamiento ocurre hasta que el cobalto metálico (producto de la reacción solido-gas entre CoWO_4 y el metano) el cual, inicialmente se encuentra en la superficie y para este material promovido con La_2O_3 , se sature con el carbón depositado resultante de la desc-cat. Por otro lado, la saturación de la superficie del material se debe principalmente a que la difusión del carbón hacia el interior del material (como ya fue explicado), presenta grandes dificultades, no siendo así la difusión del metano. Este fenómeno da pie a que la reacción de oxidación parcial del metano vaya tomando lugar. Para este momento, el La_2O_3 modifica su función, ahora promoviendo al óxido metálico, donde la presencia del La mejora la reducibilidad del carrier de oxígeno mediante la disminución de la energía de activación [Hossain et al., 2010].

En la Figura 61 se presenta el comportamiento de los gases producto de la segunda reducción con metano de la muestra CW La5. Aquí se observa como la producción de hidrógeno se conserva en un rango de valores relativamente bajos, presentando un máximo en los primeros 10 minutos de 0.12 mmoles, el cual es 25% mayor con respecto al del primer ciclo.

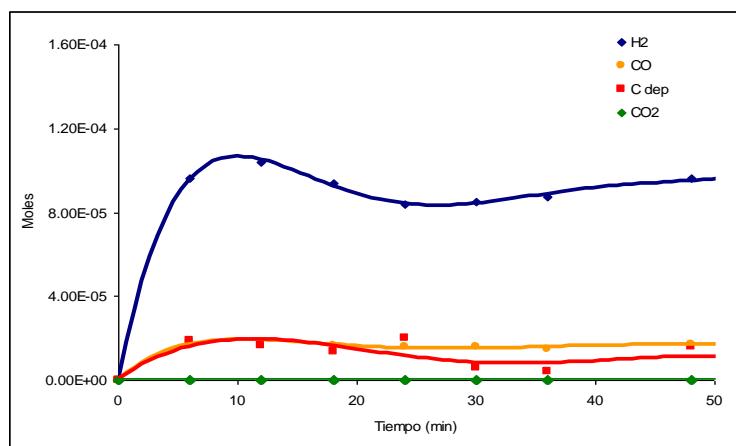


Figura 61. Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW La5 con CH₄

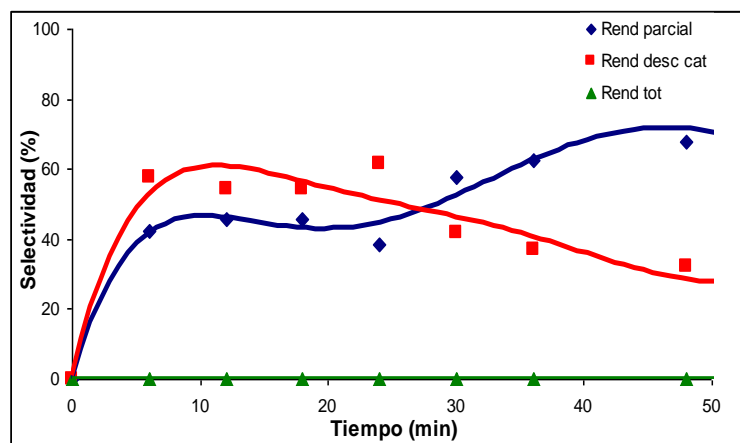


Figura 62. Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW La5

El comportamiento de la selectividad que el material exhibe en el segundo ciclo redox hacia las reacciones de descomposición catalítica y oxidación parcial de metano se presenta en la Figura 62.

Revisando estos comportamientos, puede observarse que durante los primeros 10 minutos, las selectividades presentan tendencias crecientes similares, alcanzando 60 y 40% para la desc-cat y oxidación parcial respectivamente, lo que significa que el máximo en la generación de hidrógeno está conformado por la contribución de ambas reacciones. Transcurridos los 10 minutos, la selectividad a la oxidación parcial de metano alcanza un máximo de 70% pasando los 40 minutos y hacia el final de la reacción; no así la de la reacción de desc-cat, la cual tiende a descender gradualmente; si bien la tendencia de ésta hacia el final de la reacción es muy similar a la del primer ciclo, los

porcentajes en selectividad que alcanza son menores con respecto a los obtenidos en la primera reducción.

Estas diferencias que se señalan entre el primer y segundo ciclo redox pueden ser explicadas considerando al primer ciclo como el periodo de inducción bajo metano que el cobalto requiere para incrementar su actividad, además la participación de éste ante la presencia de metano como agente oxidante va a estar promovida por el La_2O_3 , haciendo que mejore la reducibilidad del tungstenato de cobalto y a la vez favorezca la reacción de oxidación parcial [Li y Smith, 2008]

e) Balance de materia para la muestra CoWO_4 La10 (CW La10).

La evaluación del tungstenato de cobalto impregnado con 10% de lantano como portador de oxígeno se llevó a cabo mediante las pruebas TG-CG. La Figura 63 muestra el termograma durante el cual se tomó gas producto durante los dos ciclos redox a $900\text{ }^\circ\text{C}$ de la reacción del metano con el CW La10 para la reducción y con vapor de agua para la oxidación.

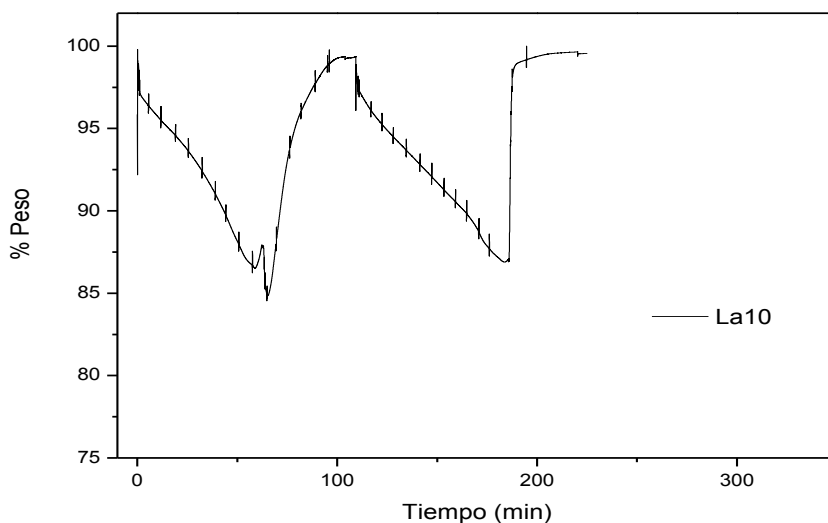


Figura 63. TG-CG para la muestra CW La10 primer y segundo ciclo redox.

En este termograma se puede apreciar como la reducción del material no logra su valor teórico, alcanzando el primer y segundo ciclo solo el 87 y 80%, respectivamente. Estas variaciones con respecto a la cantidad teórica se deben principalmente a la depositación del carbono, que en el termograma de la muestra se hace evidente hacia el final de la primera reducción.

En la Figura 64 se detalla el comportamiento de los productos de reacción entre CW La10 y metano, donde se puede apreciar que en los primeros 5 minutos de

reacción, la producción de hidrógeno consigue su valor máximo (0.18 mmoles), para después descender y mantenerse a aproximadamente la mitad de este valor. Este mismo comportamiento lo sigue el carbón depositado (obtenido vía balance del carbono). Sin embargo, éste disminuye hasta valores con un orden de magnitud menor, lo que podría indicar que la reacción de oxidación parcial es favorecida a partir de los 10 minutos de iniciada la reacción.

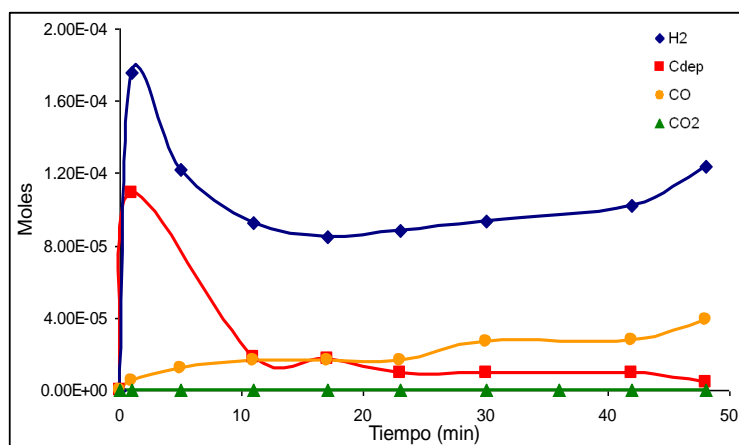


Figura 64. Composición de los gases de salida de la primera reducción de CW La10 con CH₄

En la Figura 65 se presentan los porcentajes correspondientes a las selectividades de las reacciones de oxidación parcial, descomposición catalítica y de oxidación total con respecto al tiempo.

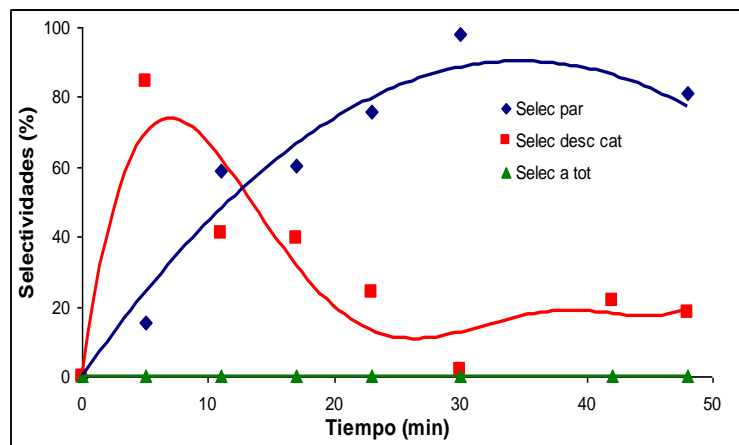


Figura 65. Selectividades para la primera reducción de la muestra CW La10

De esta Figura se puede apreciar que la tendencia de la selectividad que exhibe la muestra CW La10 hacia la descomposición catalítica es muy semejante a la del material base para el primer ciclo: presentando el máximo en los primeros 10 minutos para después disminuir y mantenerse alrededor del 10% hasta el

final de la reacción. La diferencia consiste en el valor máximo hacia la desc-cat (>70%) el cual, para este material es mayor, resultado de la acción promotora del La_2O_3 sobre el cobalto superficial que es generado al inicio de la reacción entre el tungstenato de cobalto y el metano. Además, la evolución de la selectividad hacia la oxidación parcial repunta más tempranamente, lo que podría ser interpretado que además de promover la desc-cat también ofrece un efecto promotor hacia la oxidación parcial.

Por otro lado, cuando este comportamiento se compara al que presenta el CW La5 en la primera reducción, éste es considerablemente diferente a pesar de que ambos se impregnan con La_2O_3 . Esta discrepancia puede ser explicada con lo que exponen Lødeng, et al. [2007] al respecto: el efecto de añadir un óxido metálico como promotor depende del tipo de óxido, cantidad, su estabilidad, su grado de reducibilidad, además de la técnica empleada para agregarlo (co-impregnación, pasos subsecuentes), etc. Por lo que la cantidad de La_2O_3 presente en La10 es suficiente para alcanzar a promover a ambas reacciones desde el primer ciclo.

En lo referente al segundo ciclo, la composición de los gases de salida con respecto al tiempo de la reacción de CH_4 y CW La10 es muy semejante a la del primero (Figura 66). En cuanto a la generación de hidrógeno su máximo, de aproximadamente 0.14 mmoles, se presenta dentro de los primeros 10 minutos, para posteriormente pasar al descenso y llegar a un valor promedio y constante para el resto de la reacción de ~ 0.08 mmoles. Sin embargo, también puede apreciarse una ligera disminución en la cantidad de carbón depositado respecto a la que se genera en el primer ciclo.

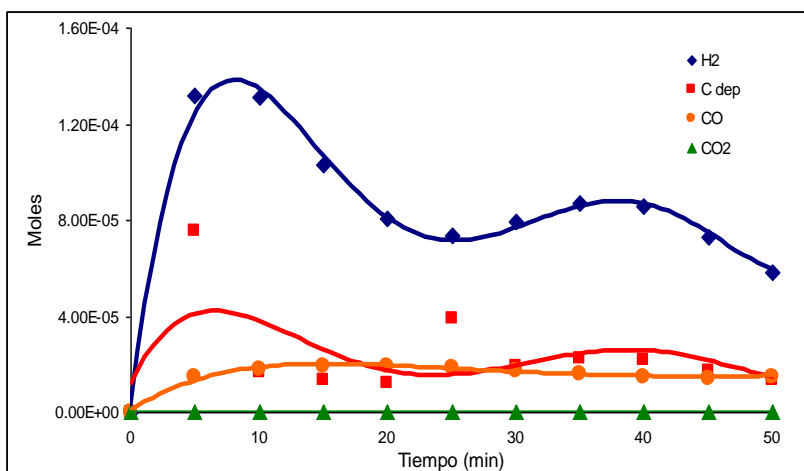


Figura 66. Composición de los gases de salida de la segunda reducción de CW La10 con CH_4

Las selectividades que exhibe el CW La10 hacia las reacciones de descomposición catalítica, oxidación parcial y total de metano se presentan en la Figura 67. Como puede observarse en esta Figura, la oxidación parcial esta favorecida, ya que durante todo el tiempo de reacción es la que domina. Estos resultados pueden ser atribuidos a la mayor cantidad de La_2O_3 que se encuentra en el material, ya que la presencia del La en mayor proporción podría promover tanto al cobalto para que incremente su actividad como al óxido metálico (CoWO_4) para que mejore su reducibilidad a través de la disminución de su energía de activación, como lo explican Hossain et al. [2010] y de esta forma la reacción de oxidación parcial de metano se encuentra preferentemente beneficiada.

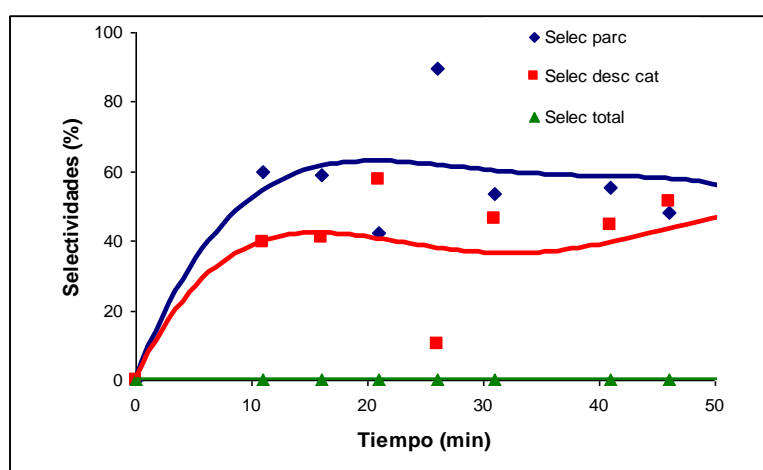


Figura 67. Selectividades para la segunda reducción de la muestra CW La10

f) Balance General de Carbono para 25 minutos de reacción.

Considerando las reacciones (19), (36) y (37), además de los resultados obtenidos por cromatografía de gases se realizó un balance general del carbono a 25 minutos de reacción para cada una de las muestras sometidas a ciclos redox bajo $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, de tal forma que en la Tabla 9 se presenta en moles totales la composición del producto de las reacciones en base seca para ambos ciclos.

Analizando a los resultados generados para la primera reducción con metano de los materiales bajo estudio (Tabla 9) se puede establecer que la cantidad de hidrógeno producida después de 25 minutos de reacción representa el producto en mayor proporción. Este resultado es de esperarse dado que la relación estequiometría para la oxidación parcial (reacción 19) de H_2/CO es 2 y para la descomposición catalítica (reacción 36) de H_2/C también es 2, lo que al presentarse cualquiera de las dos reacciones o ambas, se dejaría ver con una

producción en moles de H₂ mayor con respecto al CO o al C. Ahora bien, examinando la relación de CO a CO₂ y de C a CO₂, las cuales ambas dan como resultado cifras del orden de 10³, puesto que para todos casos la cantidad de CO₂ producida es casi nula; entonces se puede considerar que las únicas reacciones que se presentan durante la reducción con metano al 5% a 900 °C del tungstenato de cobalto impregnado y sin impregnar son la oxidación parcial y la descomposición catalítica del metano. Estos resultados concuerdan con los reportados por Sim et al., [2010] quienes indican que los productos de la reducción del óxido de tungsteno con metano de 650 a 850 °C son principalmente H₂, CO además de trazas de CO₂ y H₂O.

Tabla 9. Composición del producto en moles totales de la primera y segunda reducción de los materiales con metano después de 25 minutos de reacción

MATERIAL	Composición de los Productos de la Reducción (moles)									
	CH ₄ (10 ⁻³)		CO ₂ (10 ⁻⁷)		H ₂ (10 ⁻³)		CO (10 ⁻⁴)		C _{dep} (10 ⁻⁴)	
	1er	2do	1er	2do	1er	2do	1er	2do	1er	2do
CW base	7.3	7.1	2.5	2.5	2.6	1.9	3.8	3.0	9.6	5.5
CW Ni5	6.8	6.7	2.7	7.3	3.5	2.2	4.0	2.9	14.9	7.0
CW Ni10	6.2	5.5	3.5	1.7	3.8	3.7	4.4	3.2	15.0	16.0
CW La5	8.5	7.6	3.6	2.3	2.5	1.8	3.7	2.4	7.9	4.8
CW La10	8.0	7.7	3.7	2.9	2.9	3.3	5.1	6.1	9.0	10.0

Analizando a los resultados generados para la primera reducción con metano de los materiales bajo estudio (Tabla 9) se puede establecer que la cantidad de hidrógeno producida después de 25 minutos de reacción representa el producto en mayor proporción. Este resultado es de esperarse dado que la relación estequiometría para la oxidación parcial (reacción 19) de H₂/CO es 2 y para la descomposición catalítica (reacción 36) de H₂/C también es 2, lo que al presentarse cualquiera de las dos reacciones o ambas, se dejaría ver con una producción en moles de H₂ mayor con respecto al CO o al C. Ahora bien, examinando la relación de CO a CO₂ y de C a CO₂, las cuales ambas dan como resultado cifras del orden de 10³, puesto que para todos casos la cantidad de CO₂ producida es casi nula; entonces se puede considerar que las únicas reacciones que se presentan durante la reducción con metano al 5% a 900 °C del tungstenato de cobalto impregnado y sin impregnar son la oxidación parcial y la descomposición catalítica del metano. Estos resultados concuerdan con los reportados por Sim et al., [2010] quienes indican que los productos de la

reducción del óxido de tungsteno con metano de 650 a 850 °C son principalmente H₂, CO además de trazas de CO₂ y H₂O.

En la Tabla 10 se registra para ambos ciclos la conversión que cada material alcanza después de los 25 minutos de reducción con metano, donde se puede observar que la mínima conversión la presenta el tungstenato de cobalto base y la máxima la exhibe el tungstenato adicionado con Ni al 10%.

Tabla 10. Conversión total de las muestras obtenida por TG-CG, primer y segundo ciclo

MATERIAL	Conversión Total (%)	
	1er Ciclo	2o Ciclo
CW base	22.09	20.72
CW Ni5	28.01	28.47
CW Ni10	97.98	95.30
CW La5	23.60	22.17
CW La10	45.02	38.71

El efecto de la adición de Ni (10% en peso) al material base, se ve reflejado en el incremento de la conversión en 4.5 veces con respecto a la del tungstenato de cobalto, el cual se atribuye a las excelentes propiedades catalíticas que posee el Ni para la reacción de descomposición catalítica de metano [Li y Smith, 2008] y a las condiciones de reacción que se presentan durante el paso de reducción (temperatura, cantidad de catalizador, concentración de metano y ausencia de oxígeno en fase gaseosa).

La siguiente conversión importante es la que exhibe el CW La10, la cual es aproximadamente el doble de la que posee el CW base. Este incremento aunque no es de la magnitud del que produce el Ni 10% si es considerable y puede ser asociada a la mayor cantidad de La₂O₃ que se encuentra en el material, ya que sería suficiente para promover además del cobalto (como catalizador), al óxido metálico (CoWO₄), que según lo que exponen Hossain et al [2010] la presencia de La en el óxido e interacción con éste facilita su reducibilidad, (mediante la distorsión de la estructura) al mejorar la movilidad de los oxígenos de red, como un resultado del transporte del oxígeno reactivo vía la migración del O₂ de red a la superficie e incrementando la velocidad de reacción superficial [Pour, et al., 2005]. Cuando este fenómeno se da a lugar, el metano que alcanza la superficie y trata de anclarse a ésta, el oxígeno superficial reacciona inmediatamente con él favoreciendo así la reacción de oxidación parcial de metano.

Considerando los datos obtenidos en el balance de carbón, se determinó la selectividad a monóxido de carbono, denominada a la oxidación parcial (Ox-par); selectividad a carbón, llamada a la descomposición catalítica (Desc-cat) y a dióxido de carbono, designada a la oxidación total (Ox-tot). Estas selectividades fueron calculadas para la primera y segunda reducción y se concentraron en la Tabla 11.

Tabla 11. Selectividades de las muestras hacia las reacciones principales en el primer y segundo ciclo

MATERIAL	Selectividad (%)					
	Ox-par		Desc-cat		Ox-tot	
	1er	2do	1er	2do	1er	2do
CW base	28.50	33.26	71.48	66.71	0.02	0.03
CW Ni5	21.17	31.48	78.00	68.44	0.01	0.08
CW Ni10	22.28	17.71	77.06	82.28	0.66	0.01
CW La5	24.32	25.73	74.91	74.25	0.02	0.02
CW La10	33.97	36.15	66.17	63.84	0.02	0.03

Analizando los valores de las selectividades que exhibió cada material y tomando como referencia las selectividades que mostró el CW base, se puede visualizar de forma general el efecto de agregar Ni o La sobre el tungstenato de cobalto; para las muestras adicionadas con níquel, la selectividad hacia la descomposición catalítica del metano fue favorecida. Mientras que las que fueron complementadas con lantano, la selectividad hacia la oxidación parcial fue beneficiada. Estas tendencias son más notorias en el primer ciclo, sin embargo, aunque hay ligeras desviaciones en el segundo, se podría considerar que esta tendencia se mantiene.

Estos efectos pueden ser explicados con lo expuesto anteriormente. La presencia del níquel metálico, el cual posee relevantes características catalíticas hacia la reacción de descomposición de metano [Li y Smith, 2008], combinada con las condiciones de reacción que se generan durante el paso de reducción (temperatura, cantidad de catalizador, concentración de metano y ausencia de oxígeno en fase gaseosa), provocan que la descomposición de metano vía catálisis sea la mayormente favorecida. Por otro lado, cuando el La_2O_3 está presente, el incremento en la reducibilidad por mejorar la movilidad del oxígeno de red conlleva a que haya mayor participación de la reacción sólido-gas ($\text{CoWO}_4\text{-CH}_4$), lo que se refleja en incrementos en la selectividad hacia la oxidación parcial de metano en comparación a las de obtenidas por el material base.

Se determinó el rendimiento a hidrógeno total a partir de los datos de conversión y selectividad. Para corroborar los datos de selectividad se determinó la cantidad en moles del CO (medida por CG) y por relación estequiometría se encontró la cantidad de hidrógeno que corresponde a la reacción de oxidación parcial, para finalmente conocer la proporción a hidrógeno proveniente de la descomposición catalítica, esta última cantidad de hidrógeno se pudo verificar utilizando la relación estequiometría con la cantidad de carbón depositado total. Los rendimientos estimados fueron concentrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Rendimiento a hidrógeno en la reducción primer y segundo ciclo

MATERIAL	Rendimiento (%)					
	H ₂ total		H ₂ ox-parcial		H ₂ desc-cat	
	1er	2do	1er	2do	1er	2do
CW base	22.08	20.71	6.29	6.89	15.78	13.82
CW Ni5	27.77	28.45	5.92	8.96	21.84	19.48
CW Ni10	97.33	95.29	21.82	16.88	75.50	78.41
CW La5	20.83	22.17	5.22	5.70	15.62	16.46
CW La10	45.08	38.71	15.29	13.99	29.78	24.71

Considerando que el objetivo principal de este trabajo de investigación fue el desarrollar y diseñar un óxido metálico que cumpliera con las especificaciones para producir hidrógeno a través de la reacción de oxidación parcial de metano y reducción de éste. Además de que los resultados presentados hasta el momento indican que la reacción de descomposición catalítica de metano es la que principalmente se favorece. Entonces para facilitar el análisis de resultados se compararon los rendimientos obtenidos mediante la relación entre H₂ ox-parcial/H₂ total, cuyo resultado ideal es la unidad y aplicando esta relación a los datos de la Tabla 12; el valor máximo obtenido entre los materiales en estudio fue para el CW La10 (0.34 y 0.36 respectivamente a cada ciclo) seguido por el CW base (0.28 y 0.33 respectivamente a cada ciclo).

La composición de los gases producto de la reacción entre el vapor de agua y el material reducido previamente con metano se presenta en la Tabla 13.

El hidrógeno es producto de la reacción (20), cuya relación molar estequiometría entre el H₂/(Co + W) = 2. En el caso de que el resultado de esta relación sea superior a 2, el H₂ sobrante es muy probable que sea producto de cualquiera de las dos reacciones siguientes:



Estas últimas reacciones son muy importantes para que material quede libere de carbón superficial y se pueda mantenerse activo para los ciclos subsecuentes. Considerando la cantidad de hidrógeno a la salida de la oxidación y la cantidad promedio empleada del óxido metálico en estudio para llevar a cabo las pruebas TG-CG (15 mg), entonces el resultado de la relación entre $\text{H}_2/(\text{Co}+\text{W})$ para cada muestra siguiendo el mismo orden descendente de la Tabla 13 es: 2.0 – 2.4; 3.9 – 5.4; 5.7 – 3.9; 1.9 – 2.2; 3.0 – 2.9 (1er - 2do respectivamente a cada ciclo).

Tabla 13. Composición total de los gases de salida de la oxidación en el primer y segundo ciclo

MUESTRA	Gases a la Salida de la Oxidación (moles)					
	H_2 ($\times 10^{-4}$)		CO ($\times 10^{-5}$)		CO_2 ($\times 10^{-4}$)	
	1er	2do	1er	2do	1er	2do
CoWO ₄ base	0.95	1.19	4.58	5.88	7.52	0.69
CoWO ₄ Ni5	1.80	2.62	8.15	5.23	4.75	0.83
CoWO ₄ Ni10	2.78	1.92	6.09	8.35	4.93	0.98
CoWO ₄ La5	0.91	1.09	1.56	0.75	2.84	1.42
CoWO ₄ La10	1.49	1.39	7.72	8.49	2.61	1.28

Estos resultados son de esperarse ya que los valores de la relación $\text{H}_2/(\text{Co}+\text{W})$ más cercanas a 2 corresponden al material base y a los que contienen lantano, mientras los que están adicionados con níquel, los cuales al parecer catalizan hacia la desc-cat, son los que generan resultados a la relación superiores al doble del teórico.

Como se mencionó anteriormente, un aspecto importante en este tipo de procesos, es el de mantener una superficie libre de materia carbonosa remanente por parte del óxido metálico, con el fin de que posea una vida útil considerablemente larga.

En la Tabla 14 se presenta el balance de carbón para la reacción de oxidación del metal del primer y segundo ciclo. Para este balance se utilizó el carbón depositado durante la reducción como el carbón al inicio de la reacción de oxidación. El carbón de salida corresponde a la suma de las especies gaseosas

(CO y CO₂), las cuales fueron determinadas por cromatografía. El material que menor porcentaje de carbón remanente presenta es el CW La10, alrededor del 4%. Este comportamiento era de esperar, dado que la función del La₂O₃ en este material es la de incrementar la capacidad oxidante, ya sea mejorando la movilidad del oxígeno de red y el superficial, (facilitar la reducibilidad del material base) o adsorbiendo especies oxígeno (iones o radicales O⁻², OH*, etc.) [Hossain et al., 2010; Lucrédio et al., 2008].

Tabla 14. Balance de carbono en la oxidación del primer y segundo ciclo redox

MATERIA L	Carbón Remanente					
	C inicio de la ox. (moles x10 ⁻³)		C a la salida de la ox. (moles x10 ⁻³)		C remanente (%)	
	1er	2do	1er	2do	1er	2do
CW base	2.76	1.38	2.53	1.28	8.1	7.2
CW Ni5	3.12	1.44	2.89	1.35	7.4	6.4
CW Ni10	1.50	1.93	1.40	1.82	6.8	5.8
CW La5	8.54	1.54	7.79	1.44	8.8	6.2
CW La10	2.11	2.21	2.01	2.13	4.4	3.6

Para este balance se utilizó el carbón depositado durante la reducción como el carbón al inicio de la reacción de oxidación. El carbón de salida corresponde a la suma de las especies gaseosas (CO y CO₂), las cuales fueron determinadas por cromatografía. El material que menor porcentaje de carbón remanente presenta es el CW La10, alrededor del 4%. Este comportamiento era de esperar, dado que la función del La₂O₃ en este material es la de incrementar la capacidad oxidante, ya sea mejorando la movilidad del oxígeno de red y el superficial, (facilitar la reducibilidad del material base) o adsorbiendo especies oxígeno (iones o radicales O⁻², OH*, etc.) [Hossain et al., 2010; Lucrédio et al., 2008]

2. Pruebas Reactor-Cromatografía de Gases (R-CG).

Como ya se mencionó anteriormente, este tipo de materiales tienen un gran potencial de aplicación en diferentes ramas de la ciencia, sin embargo, a la fecha no existen reportes que muestren resultados contundentes de la exposición de estos materiales a condiciones de operación más realistas, dado que la mayoría de las evaluaciones que se dan a conocer las realizan bajo sistemas de pulso.

Justificado con lo anterior y con el fin de verificar que el comportamiento del tungstenato de cobalto ante la presencia de metano-vapor de agua y alta temperatura (900°), sea consistente cuando se le evalúa a una mayor escala; el siguiente paso de este trabajo de investigación es llevar a pruebas de reactor los materiales que demostraron mayor potencial hacia la reacción de oxidación parcial. Por lo tanto, para la selección de los materiales se tomó como referencia los resultados obtenidos en el análisis de rendimientos, puesto que identifica claramente a los materiales en estudio, los que exhiben tendencias más favorables a la reacción de oxidación parcial.

Entonces, en función al criterio establecido, los materiales que se van a evaluar en reactor son: el tungstenato de cobalto base (CW base) y el tungstenato de cobalto adicionado con 10% de lantano (CW La10).

No obstante que cada uno de los pasos (reducción – oxidación) se prolongó por más de 8 horas, el seguimiento de reacción que se presenta a continuación, incluye solo los primeros 350 minutos, en los cuales se define el comportamiento que presenta el material bajo condiciones de reacción. Utilizando 0.5 gramos de material en un reactor de lecho fijo de $\frac{3}{4}$ in de diámetro interno a 900°C y bajo un flujo de 100 cc/min de CH₄ al 5% en balance N₂ para la reducción y vapor de H₂O para oxidación.

a) Análisis de los Gases de Salida.

El comportamiento de los gases de salida de la reacción de metano con la muestra base en función tiempo, se puede observar en la Figura 68. En esta Figura se grafica moles de producto contra el tiempo. Durante un corto periodo inicial y al igual que para los seguimientos por TG-CG, se observa para la generación de hidrógeno un incremento característico sobre los primeros 20 minutos de reacción.

Con un comportamiento muy similar al de hidrógeno, pero a menor escala, el carbono se hace evidente, durante los primeros 100 minutos, transcurrido ese tiempo, sufre un descenso hasta casi desaparecer, para posteriormente presentar un incremento muy paulatino hasta alcanzar su valor máximo de 0.1 mmoles en los alrededores de los 300 minutos de reacción. En cuanto a la producción de dióxido de carbono, comparativamente a la generación de los otros productos de reacción, su presencia podría despreciarse, dado que la influencia que podría llegar a tener es muy escasa. Ahora bien, la generación de hidrógeno pasados los 100 minutos, adquiere un comportamiento de tipo exponencial, que para un tiempo de 350 minutos adquiere el máximo de producción (0.40 mmoles).

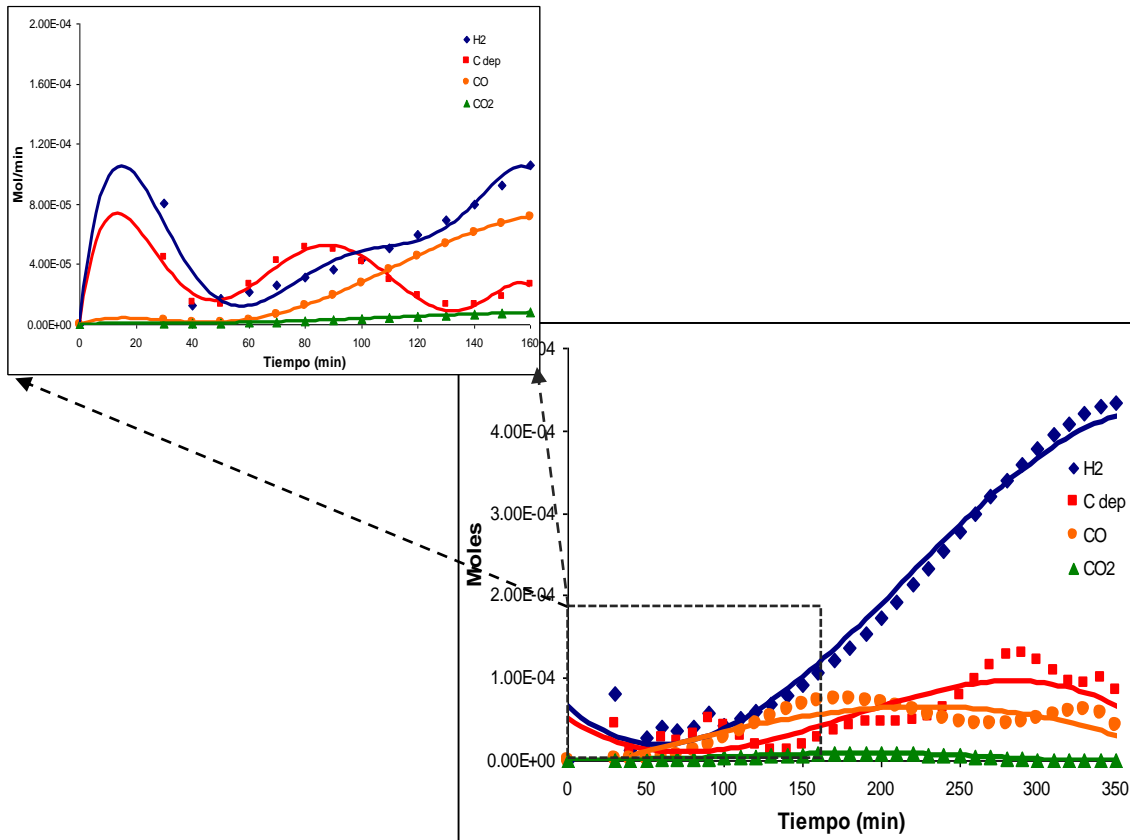


Figura 68. Composición de los gases de salida del reactor para la reacción entre CW base y CH₄

La Figura 69 presenta las selectividades que exhibe el CW base hacia las reacciones de descomposición catalítica, oxidación parcial y total de metano. La principal contribución del crecimiento en la producción de hidrógeno, hacia los primeros 40 minutos, la proporciona la descomposición catalítica. En el periodo entre los 40 y 120 minutos, hay un incremento en la contribución por parte de la reacción de oxidación parcial. Pasado este último tiempo y hacia el final de los 350 minutos, el cual corresponde al ascenso de tipo exponencial en la generación de hidrógeno, lo apoyan ambas reacciones.

Como se puede observar, el comportamiento y tendencias que manifiesta el CW base para esta reacción bajo las condiciones mencionadas, son muy semejantes a los resultados de las pruebas realizadas por TG-CG, (sección 7.3.1.1). De tal forma que, los argumentos y la discusión desarrollada para esclarecer este desempeño ya fueron expuestos en esa misma sección.

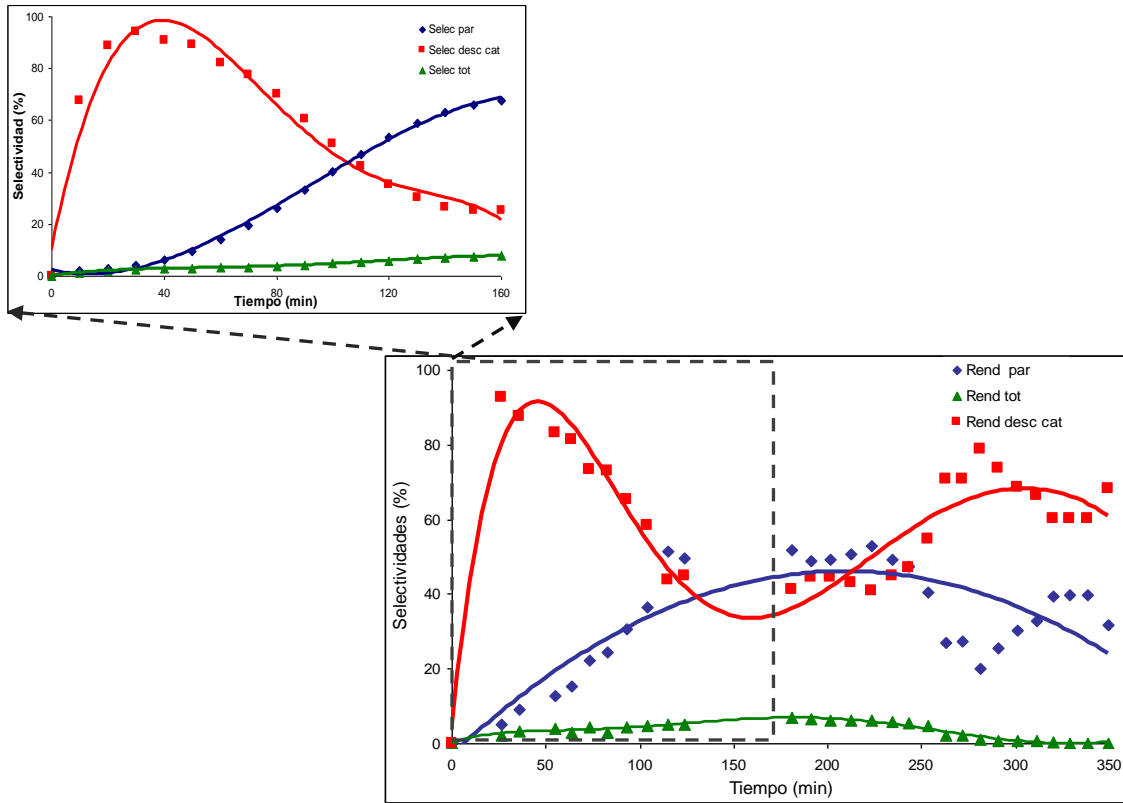


Figura 69. Gráfica de selectividades para la muestra CW base

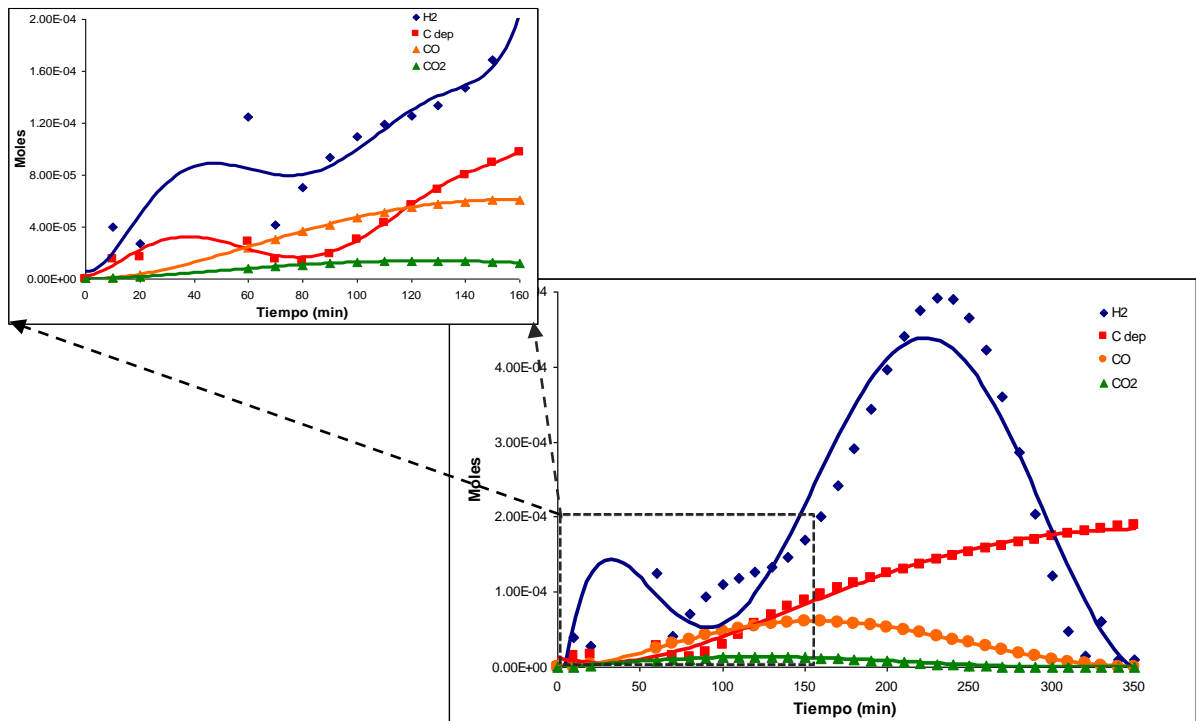


Figura 70. Composición de los gases de salida del reactor para la muestra CW La10

En el caso de la muestra impregnada con el 10% de lantano como se muestra en la Figura 70, alrededor de los 100 a los 300 minutos se presenta el máximo en la distribución molar de hidrógeno muy alto en consideración a los valores de monóxido de carbono y dióxido de carbono. En cuanto a las selectividades a la reacción de oxidación parcial, es alrededor de los cien minutos cuando alcanza su máximo dicha reacción (Figura 71), para a partir de los 200 minutos ir disminuyendo constantemente.

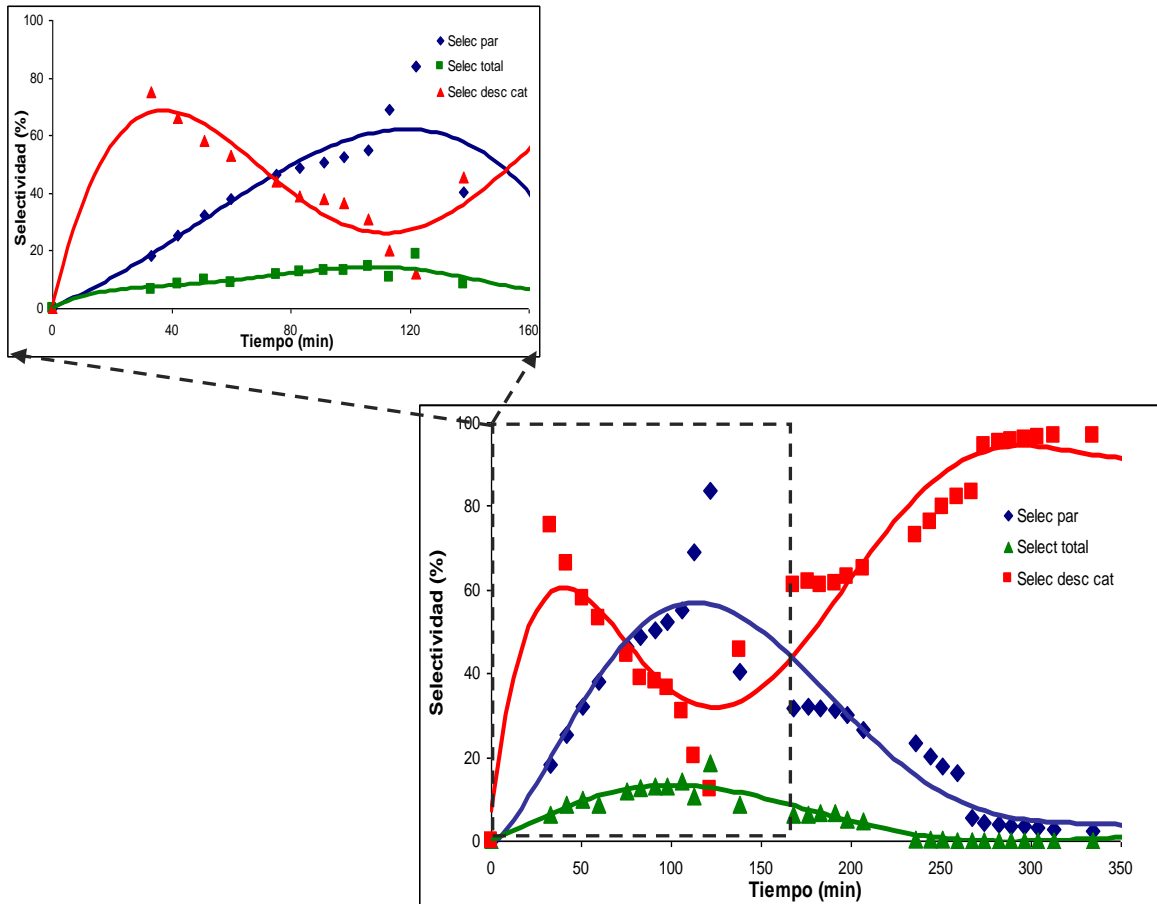


Figura 71. Gráfica de selectividades para la muestra CW La10

b) Balance General de Carbono.

En cuanto al balance general los totales producidos en moles se muestran en la Tabla 15 en la cual las cantidades registradas de hidrógeno superan en un orden por lo menos a los demás gases. Es importante notar como el dióxido de carbono generado supera en proporción el obtenido en las pruebas TG-cromatografía probablemente debido al reactor de lecho fijo en el cual se realizaron los experimentos que favorecieron la depositación de carbono en ciertas regiones, probablemente debido a que en CO_2 es más fácil de ser

monitoreado a nivel de reactor ya que el seguimiento de reacción es tan rápido en el TG que probablemente en las tomas de muestra no se alcanzan a revisar los punto críticos en cuanto a la producción de CO₂, como referencia se tienen las proporciones que Kodama et al [2003] manejan en sus resultados (de alrededor de 30%). Con respecto a las conversiones totales tal como el La10 alcanza valores por encima del 90% superiores a los alcanzados por el material base (Tabla 16).

Tabla 15. Composición del producto en moles totales de la prueba R-CG después de 160 minutos de reacción

MATERIAL	CH ₄ (molesx10 ⁻²)	CO ₂ (molesx10 ⁻⁴)	H ₂ (moles x10 ⁻²)	CO (molesx10 ⁻³)	C dep (molesx10 ⁻²)
CW base	1.09	6.49	3.42	6.78	1.03
CW La10	0.38	7.10	3.68	4.29	1.42

Tabla 16. Conversión total de las muestras en la prueba Reactor-CG

MATERIAL	Conversión Total (%)
CW base	56.0
CW La10	87.0

En lo referente a las selectividades estas mantienen la tendencia de las pruebas anteriores mayores a la parcial en el material base que en el La10 y de hasta 58% hacia la reacción de descomposición catalítica (Tabla 17).

Tabla 17. Selectividades hacia las reacciones principales en la reducción prueba Reactor-CG

MATERIAL	Selectividad (%)		
	Ox-par	Desc-cat	Ox-tot
CW base	38.08	58.29	3.62
CW La10	29.35	66.99	3.66

Tabla 18. Rendimiento a hidrógeno en la reducción prueba Reactor-CG

Material	Rendimiento (%)		
	H2 total	H2 parcial	H2 desc-cat
CW base	53.96	21.32	32.64
CW La10	83.82	25.53	58.28

En la Tabla 18 se concentran los valores del rendimiento a la producción de hidrógeno en la que se muestra como el tungstenato de cobalto La10 presenta un 14% de aumento en el rendimiento total.

Finalmente y en base a los resultados totales registrados por cromatografía en la etapa de la oxidación se establecen cantidades mayoritarias de hidrógeno correspondientes a la reacción de reoxidación del metal reducido mediante vapor de agua, seguidas por monóxido de carbono en el mismo orden y en menor proporción para el dióxido de carbono provenientes del carbón depositado en la etapa de la reducción (ver Tabla 19). A su vez en la Tabla 20 se anotan los totales para el balance base carbono que confirman valores mínimos para el carbón remanente después de la oxidación.

Tabla 19. Composición de los gases de salida de la oxidación prueba Reactor-CG

MATERIAL	OXIDACIÓN		
	H2 (moles x10 ⁻²)	CO (moles x10 ⁻²)	CO2 (moles x10 ⁻³)
CW base	5.28	1.48	3.42
CW La10	9.10	5.78	2.17

Tabla 20. Balance de carbono en la oxidación prueba Reactor-cromatógrafo

MATERIAL	OXIDACIÓN		
	C inicio de la oxidación (moles x10 ⁻²)	C a la salida de la oxidación (moles x10 ⁻²)	C remanente (moles x10 ⁻³)
CW base	1.89	1.82	0.704
CW La10	6.15	6.00	1.50

B. RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

El argumento de la cinética de reacción química tiene el propósito de iniciar y construir con reacciones elementales los mecanismos complejos que describen un proceso. Estos mecanismos consisten de reacciones elementales con las cuales se pueden hacer predicciones sobre el funcionamiento de procesos químicos. La evaluación de la cinética global de reacción y los parámetros cinéticos (orden de reacción, constante de velocidad, así como la energía de activación global planteados en la sección 6.2.7.) del CoWO₄ durante su reducción con metano constituye una parte complementaria que permite el valorar el efecto como catalizador del Ni y promotor del La₂O₃ adicionados a este transportador de oxígeno.

El estudio cinético de estos materiales parte del CoWO_4 (CW) sintetizado por precipitación tal como se especifica en la sección 6.1.2 y 6.1.3, así como de las muestras impregnadas con Ni y La_2O_3 al 10%, las cuales fueron las que presentaron resultados con tendencias favorables hacia la producción de hidrógeno (tal como se plantea en la sección 7.3.1.4).

La prueba consistió en análisis mediante termogravimetría de dos ciclos de reducción para las muestras CW base, CW La10 y CW Ni10, mismos que fueron realizados bajo condiciones similares para cada una de los compuestos bajo estudio y mediante la marcha de experimentos presentada en la Tabla 4 en la sección 6.2.6., en la cual se especifican las condiciones experimentales que fueron concentraciones de 2, 5 y 8% CH_4/Ar y a temperaturas de 850, 900 y 950°C para dos ciclos redox consecutivos. Además la oxidación se llevó a cabo usando 5% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ a 900 °C.

1. Velocidad global de reacción para CW base, CW La10 y CW Ni10.

Mediante un termograma de TGA donde se presenta el cambio de peso % (M/Mo) vs tiempo (t) se estima la velocidad inicial de reacción asumiendo que esta es proporcional a la pendiente de la curva en la región lineal de ésta. La velocidad de reacción inicial fue evaluada para cada una de las 54 pruebas que se realizaron (27 en cada ciclo, dos ciclos redox), para los tres materiales planteados: CW, CW Ni10 y CW La10, a las temperaturas y concentraciones establecidas en la Tabla 4, tomando como base la reacción (30) correspondiente a la velocidad inicial.

a) Orden de reacción para el CW base, CW La10 y CW Ni10.

En la Figura 72 se presenta el cálculo del orden de reacción para el CW tanto para la primera como para la segunda reducción con respecto a la concentración de metano evaluado bajo las condiciones de reacción descritas en la sección experimental. En esta Figura se grafica el logaritmo de la velocidad de reacción vs el logaritmo de la concentración de metano. Mientras que los resultados de la regresión lineal generan la ordenada a la abscisa que representa la constante de reacción k y la pendiente (n) el orden de reacción a dicha temperatura.

De acuerdo a la Figura 72 el orden de reacción para el CW en el primer ciclo varía entre 0.89 y 1.21 y para el segundo ciclo entre 0.98 a 1.05. Por lo que se puede considerar que el orden de reacción global es de uno para ambos ciclos.

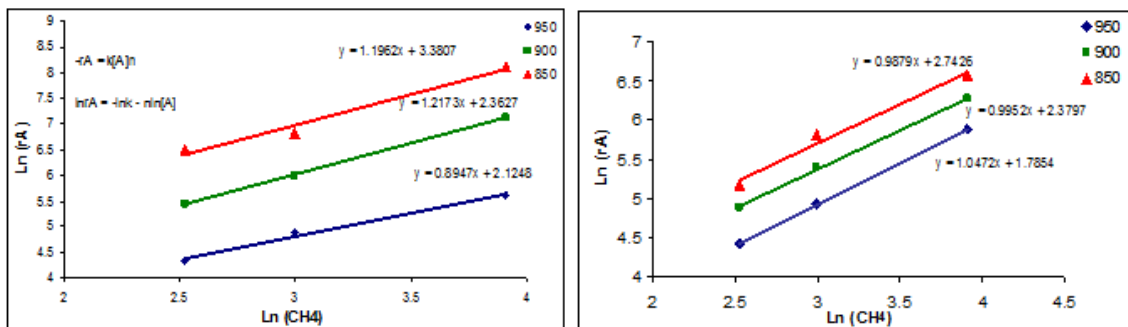


Figura 72. Orden de reacción para la reducción con metano del CW base primer (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

Entre los principales trabajos reportados en la literatura que pueden relacionarse con la reducción del $CoWO_4$, son los que incluyen atmosferas reductoras del WO_3 tales como metano, monóxido de carbono, carbón y en algunos casos mezclas de H_2/C [Venables et al 1996, 1997]. Sim [2010] efectuó un estudio cinético de la reducción de WO_3 a partir de metano y utilizando TPR, donde concluye que el paso inicial de la reacción es el de $WO_3 \rightarrow WO_{2.9}$, el cual está descrito por el modelo de decaimiento unimolecular, que se caracteriza por presentar una cinética de primer orden, de acuerdo a como describe el modelo Dunbar et al. [1998]. Sin embargo, Venables y Brown [1996] estudiaron la reducción de WO_3 con monóxido de carbono, carbón, mezclas de H_2/C y concluyeron que el paso inicial de las tres reacciones eran de orden cero. Recientemente, se ha reportado por De los Ríos et al.[2009] que la reducción del $CoWO_4$ con metano sigue la siguiente secuencia: $CoO \rightarrow Co$, $WO_3 \rightarrow WO_2$ y finalmente $WO_2 \rightarrow W$. Además, Khoshandam et al. [2004] reportan que la reducción del CoO con metano sigue una cinética de primer orden. Lo anterior puede ser relacionado con el primer paso de la reducción del $CoWO_4$ ($CoO \rightarrow Co$) por lo que los resultados reportados concuerdan con el orden de reacción calculado a partir de los resultados de la Figura 72, tanto para el primero como para el segundo ciclo redox.

Por otro lado, la Figura 73 muestra el cálculo del orden de reacción para las muestras que se adicionaron con Ni (CW Ni10) para el primero (izquierda) y segundo ciclos (derecha), al graficar el logaritmo natural del gas reactivo contra el logaritmo natural de la velocidad de reacción para las diferentes temperaturas y en las diferentes concentraciones. Para el primer ciclo el orden de reacción varía entre 0.86 y 1.02 y para el segundo ciclo de 0.90-0.91 con una buena correlación lineal para todas las muestras. Por lo tanto aquí también se puede considerar que el orden de reacción de acuerdo a la cinética global inicial es aproximadamente de orden uno.

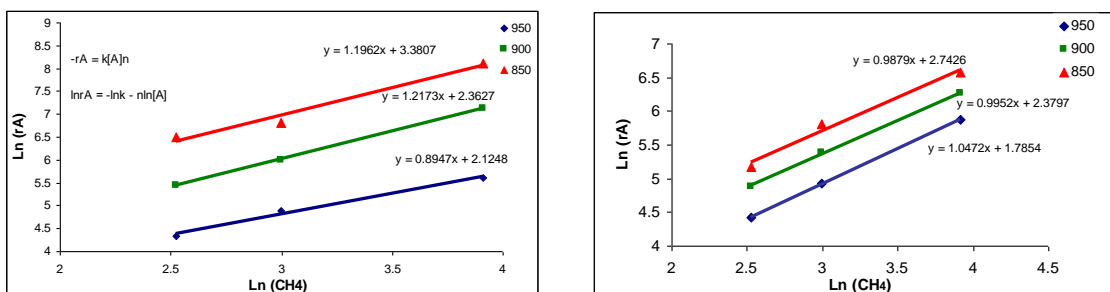


Figura 73. Orden de reacción de la reducción con metano del CW Ni10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

En la Figura 74 de igual forma se desarrolla el procedimiento para encontrar el orden de reacción y posteriormente la constante de reacción para la muestra CoWO_4 La10 tanto para la primera reducción como para la segunda reducción. Así y de acuerdo a la aproximación de la regresión lineal se determina para el primer ciclo un orden de reacción que varía de entre 1.02 y 1.05 y para el segundo ciclo de 0.93 a 0.97 con una buena correlación lineal para todas las muestras. Por lo tanto aquí también se puede concluir que el orden de reacción de acuerdo a la cinética global inicial es aproximadamente de orden uno.

Estos resultados confirman lo expresado por Venables [1996] et al estimar ordenes de reacción de primer orden en la reducción de tungstenatos con monóxido de carbono a 900 °C.

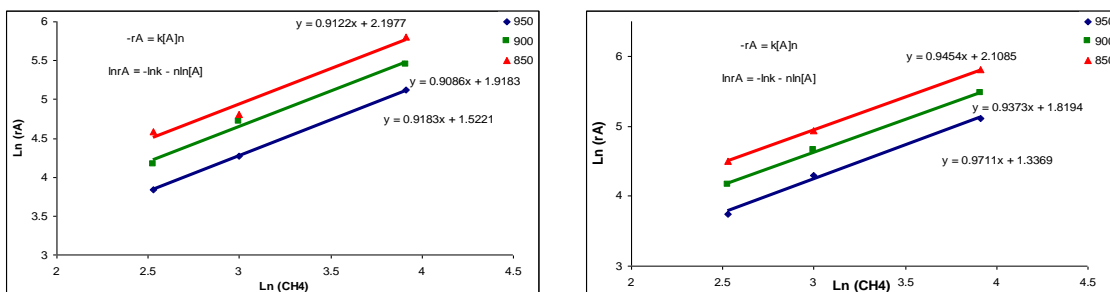


Figura 74. Orden de reacción para la reducción con metano del CW La10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

2. Obtención de k (cte. de reacción) CW base, CW La10 y CW Ni10.

Determinado el orden de reacción enseguida se procede a calcular el valor de k , la constante de reacción para las muestras CW base, CoWO_4 Ni10 y CoWO_4 La10. Para lo anterior se grafica la concentración de metano contra la velocidad de reacción encontrando en la pendientes de las líneas rectas generadas el

valor para k. Como se puede observar en la Figura 75 el valor que se genera para las correlaciones estimadas todas ellas con valores cercanos a la unidad tanto para el primer ciclo de reducción como para el segundo de la muestra de tungstenato de cobalto base.

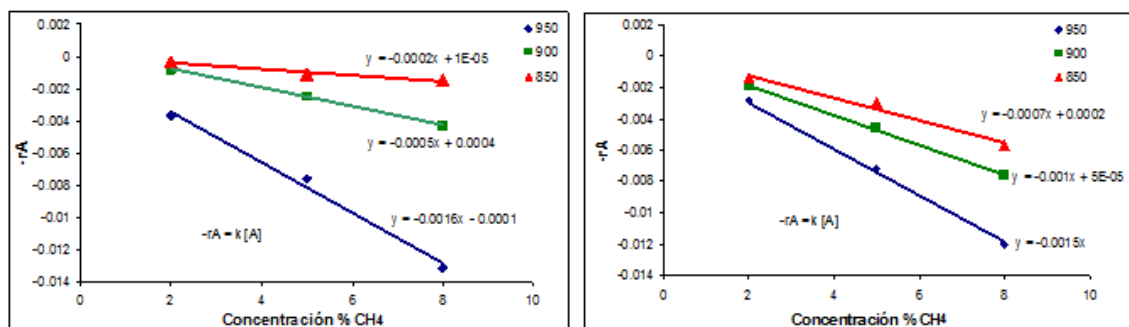


Figura 75. Constante de reacción para la reducción con metano del CW base primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

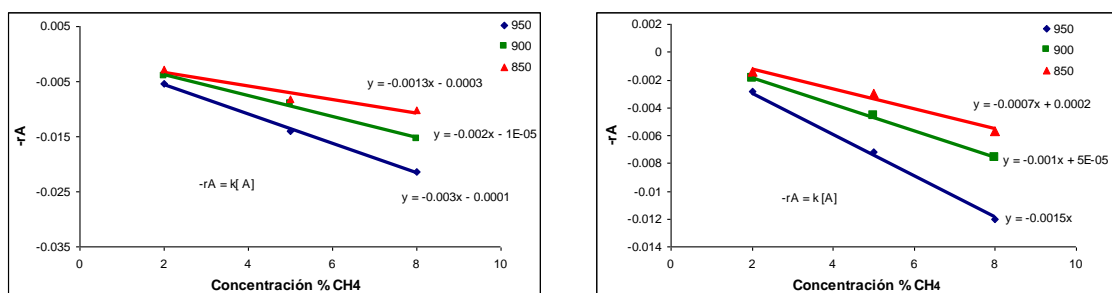


Figura 76. Constante de reacción para la reducción con metano del CW Ni10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

En la Figura 76 se muestra el mismo planteamiento para la obtención de la constante de reacción de la muestra CW Ni10 para ambos ciclos de reducción. De esta manera en base a los resultados de la regresión lineal se reportan basados en la pendiente de la recta dichos valores. Así para el CW La10 tal y como se muestra en la Figura 77, se obtiene la constante de reacción. Los resultados se concentran en la Tabla 21 para el primer ciclo de reducción para los tres materiales bajo estudio y de igual forma en la Tabla 22 para el segundo ciclo a cada una de las temperaturas a las que se realiza el presente estudio cinético.

Tabla 21. Valores de k para la primera reducción.

Muestra	Constante de velocidad de reacción k (min ⁻¹)		
	a 950°C (x10 ⁻⁰³)	a 900°C (x10 ⁻⁰³)	a 850°C (x10 ⁻⁰³)
CW Base	1.6	0.5	0.2
CW La10	1.7	1.1	0.5
CW Ni10	3.2	1.9	1.2

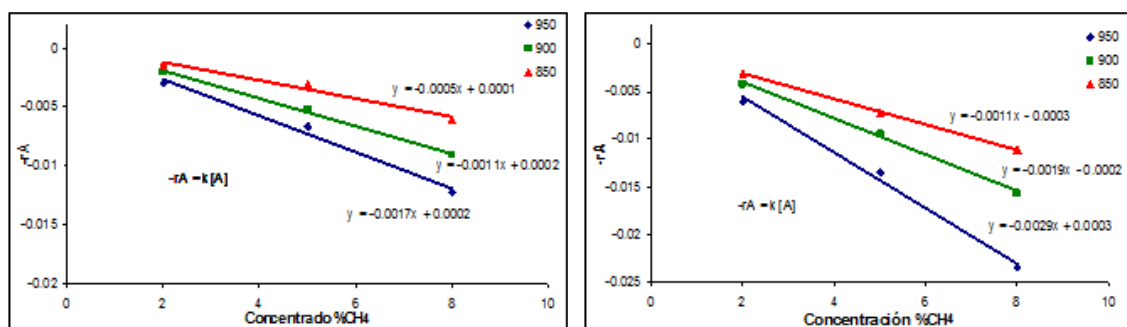


Figura 77. Constante de reacción para reducción del CW La10 con metano primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha).

La constante de velocidad proporciona una forma de comparar la velocidad de reacción a diferentes temperaturas. Por ejemplo para el primer ciclo, de la muestra CW, el incremento de temperatura desde 850 a 950°C representa un aumento en la constante de reacción (k) de 8 veces y solo de 3.2 veces más rápida de 900 a 950°C. Sin embargo, para las muestras CW-La y CW-Ni un aumento en la temperatura de 850 a 950°C solo representa un aumento de 3.4 y de 2.6 veces desde 900 a 950°C. Por lo que se puede deducir de estos valores que el efecto de la temperatura con respecto a la constante de reacción es mucho más grande para la muestra base (CW) que para cualquiera de las muestras promovidas y/o catalizadas (CW-Ni y CW-La), mientras que entre ellas, aunque existe, el efecto de la temperatura es menor.

Tabla 22. Valores de k para la segunda reducción

Muestra	Constante de velocidad de reacción k (min ⁻¹)		
	a 950°C (x10 ⁻⁰³)	a 900°C (x10 ⁻⁰³)	a 850°C (x10 ⁻⁰³)
CoWO ₄ Base	1.5	1	0.7
CoWO ₄ La10	2.9	1.9	1.1
CoWO ₄ Ni10	3.0	2.0	1.3

También la Tabla 21 permite comparar la constante entre muestras a la misma temperatura. Por ejemplo si se comparan los valores de k a 950°C se puede apreciar que la diferencia entre la muestra CW y CW-La es marginal, lo que nos indica que a una misma temperatura la influencia del promotor de La_2O_3 fue casi nula con respecto a la base (CW). Sin embargo, este efecto es diferente para temperaturas menores a 950°C, ya que a 900 y 850°C el aumento de k de la muestra CW-La con respecto a CW varía entre 2.2 a 2.5 veces.

De lo anterior se puede señalar que el La_2O_3 actúa como un promotor del Co como catalizador y del óxido de cobalto como portador de oxígeno al aumentar la velocidad de reducción de la muestra CW-La. Por otro lado, para el caso de la muestra CW-Ni el efecto catalítico del Ni es muy evidente, dado que el incremento en la cinética (k), está presente en todo el rango de temperatura (850-950°C) con un aumento en el valor de k del doble a 950°C hasta de 6 veces a 850°C con respecto a la muestra base, CW.

3. Energía de Activación E_a para CW base, CW La10 y CW Ni10.

Finalmente se procede a obtener la energía de activación (E_a) para los materiales bajo estudio, en la Figura 78 se presentan las gráficas para la primera y segunda reducción de la muestra CoWO_4 base en donde se grafica el recíproco de la temperatura contra el logaritmo natural de la constante de reacción dando como resultado una línea recta cuya pendiente corresponderá al valor de la E_a aparente (para el proceso global). De igual forma, para la muestra CoWO_4 Ni10 en el primer y segundo ciclo se presentan las gráficas en la Figura 79 y en la Figura 80 el mismo procedimiento es descrito. Para todos los casos la regresión lineal es cercana a la unidad por lo que la pendiente se ajusta al modelo establecido de acuerdo a una reacción de primer orden.

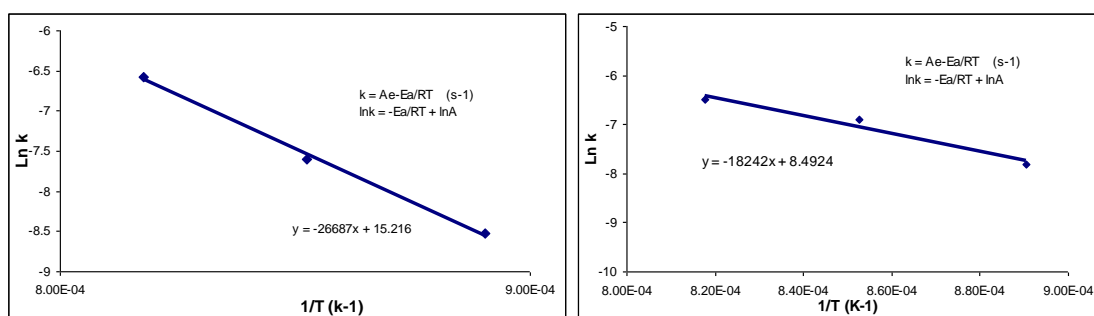


Figura 78. Energía de activación aparente para la reducción de CW base con metano primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

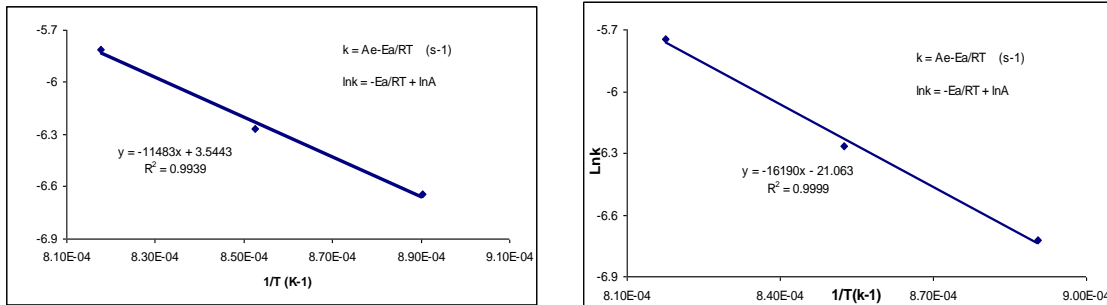


Figura 79. Energía de activación aparente de la reducción de CW Ni10 con metano primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

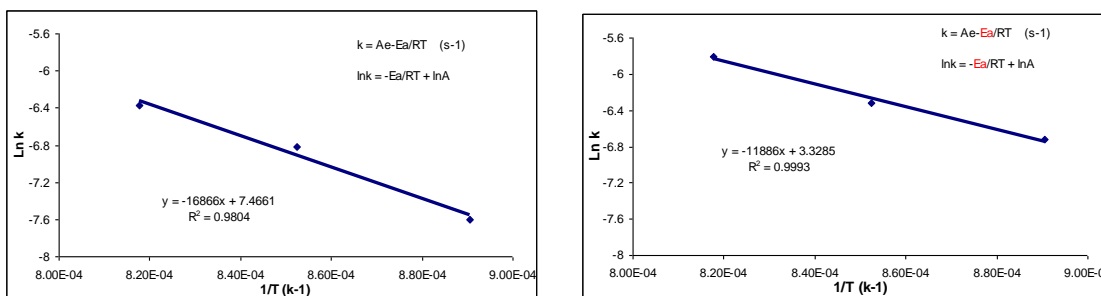


Figura 80. Obtención de la energía de activación para la muestra CW La10 primer ciclo (izquierda) y segundo ciclo (derecha)

Dados los valores de la energía de activación para la reducción del primer ciclo redox se establece que el tungstenato de cobalto base presenta valores superiores en comparación con las demás muestras, seguido por CW La10 con una reducción del 47% en comparación a la base y finalmente el CoWO_4 Ni10, misma que a su vez presenta una disminución del 56% con respecto a la base (Tabla 23). Para el segundo ciclo en la reacción de reducción de igual manera como sucede en el primero, los valores más altos de la energía de activación de las muestras bajo estudio corresponden a la base, seguido por el lantano diez y níquel diez, de tal manera que el CW La10 presenta una reducción del 21% con respecto a la base y el CW Ni10 del 28%, como se establece en la Tabla 23.

Tabla 23. Valores de la E_a aparente para la primera reducción

Muestra	1er ciclo		
	CW	CW-Ni	CW-La
E_a (kcal/mol)	52.8	32	33.4
Muestra	2do ciclo		
	E_a (kcal/mol)	36.1	22.7

Tomando como referencia energías de activación reportadas en la literatura para otros óxidos metálicos similares se encuentra que por ejemplo, la reducción con metano del NiO presenta una $E_A = 63.9$ kcal/mol en un rango de temperatura de 750-1000°C [Alizadeth et al 2007], mientras que para el ZnO se encontró un valor de $E_A = 67.09$ kcal/mol en un rango de temperatura de 87-930°C [Ebrahin y Jamshidi 2001]. Y para el Fe₃O₄ su reducción con metano presenta un valor de $E_A = 52.7$ kcal/mol en un rango de temperatura de 875-950°C [Ghosh and Ghosh 1986].

Datos cinéticos reportados en la literatura para el tungstenato de cobalto son sumamente escasos, por lo tanto este estudio marca la pauta para la descripción del comportamiento de este material bajo las condiciones establecidas para el proceso POX-MeO propuesto. Por otro lado, entre los valores de la E_a reportados para el CoO en su reducción con metano se encuentran lo establecido por Reza et al [2009] para un rango de temperatura de 1073 a 1223 K en 37 kcal/mol, coincidiendo con lo reportado por Khoshandam et al [2004] quienes manejan valores de 37 ± 4 kcal/mol para una temperatura de 899 a 950°C. En cuanto al óxido de tungsteno se reportan valores de alrededor de 46 kcal/mol [Venables et al 1996] para su reducción con grafito de 900 a 1050°C para un orden de reacción de orden uno, tomando como base que en esta reacción se dan interacciones sólido-sólido, la E_a del WO₃ con metano tendrá que ser menor a la reportada con grafito. Por lo tanto el tungstenato de cobalto tendrá que andar por debajo de estos valores, lo cual coincide con los datos obtenidos en el presente estudio.

Las referencias anteriores para la E_a están en el mismo orden de magnitud que se encontró para el CW y comparado con el valor de una energía de activación aparente que por convención se considera que es característica de una reacción controlada por la reacción química superficial $E_A \approx 18-20$ Kcal/mol [Froment and Bischoff 1990], este valor es mayor. Por lo tanto, se asume que la cinética reducción del CW utilizando metano como reductor es también controlada por la reacción química,

Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos, las expresiones de cinética global para cada uno de los materiales portadores de oxígeno (carriers) se expresan de la siguiente manera:

Para el primer ciclo:

$$-r_A[CW(1)] = 1.98E + 10 \exp(-52.8/RT) y_{CH_4} \quad (40)$$

$$-r_A[CW - La(1)] = 1.75E + 06 \exp(-33.4/RT) y_{CH_4} \quad (41)$$

$$-r_A[CW - Ni(1)] = 1.98E + 10 \exp(-32/RT) y_{CH_4} \quad (42)$$

Para el segundo ciclo:

$$-r_A[CW(2)] = 7.61E + 03 \exp(-36.1/RT) y_{CH_4} \quad (43)$$

$$-r_A[CW - La(2)] = 157.9E + 03 \exp(-26.6/RT) y_{CH_4} \quad (44)$$

$$-r_A[CW - Ni(2)] = 38.84E + 03 \exp(-22.7/RT) y_{CH_4} \quad (45)$$

VIII. MECANISMO DE REACCIÓN

Tomando como base el comportamiento de las muestras bajo estudio así como los mecanismos de las reacciones predominantes en este proceso se establecen los siguientes puntos:

- a. El posible mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la reacción sólido gas sin depositación de carbono es el “Modelo de núcleo sin reaccionar”. Este consiste en primer lugar en la transferencia de masa del gas en este caso del metano, a través del exterior de la partícula, enseguida el gas penetra y difunde para reaccionar en la superficie del sólido (tungstenato de cobalto). Conforme transcurre el tiempo avanza la reacción y los productos de esta van apareciendo mientras que la superficie del sólido sin reaccionar va disminuyendo, es decir; el tungstenato de cobalto se va consumiendo por el gas reactivo metano, mientras el Co, el WO_2 , W y los gases H_2 , CO y CO_2 (en menor cantidad) van apareciendo, como se muestra en la Figura 81.

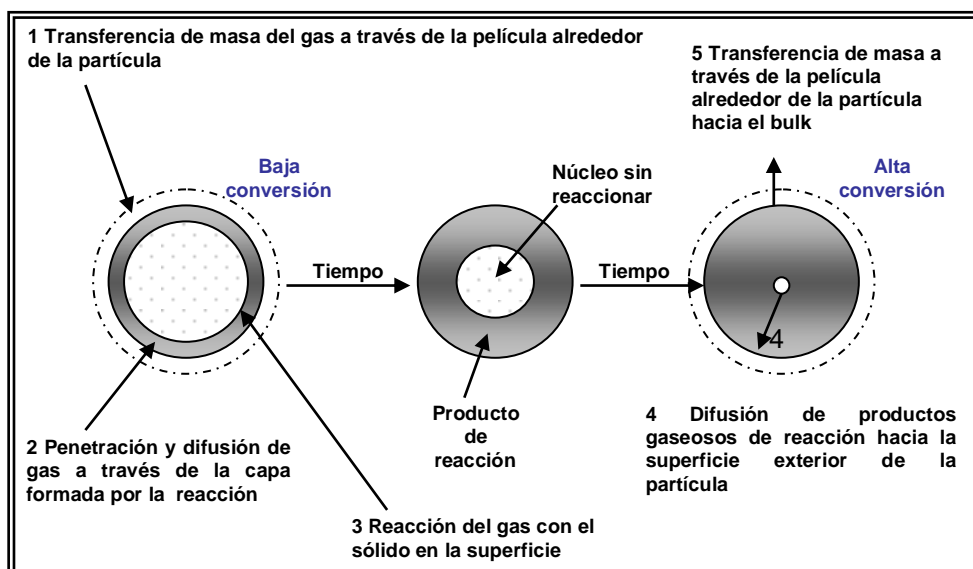


Figura 81. Modelo de Núcleo decreciente

- b. A su vez la reacción de descomposición catalítica del carbono se puede explicar mediante el mecanismo de “Langmuir-Hinshelwood”, en el cual se sugiere que el paso determinante es la disolución de las especies de carbono dentro del “bulk”, de tal manera que las moléculas de metano y los átomos de hidrógeno y carbono formados por la descomposición del metano son adsorbidos en los mismos sitios de adsorción, esto es un átomo o molécula ocupa un sitio. La descomposición de una molécula de metano requiere cinco sitios de

adsorción como se ve en la Figura 82. También asumimos que la reacción en la superficie (descomposición del metano superficial en carbón superficial y átomos de hidrógeno), la disolución de átomos de carbono en la superficie dentro de la partícula del óxido metálico donador de oxígeno y la adsorción de hidrogeno procede rápidamente y tiende al equilibrio [Asai et al, 2008].

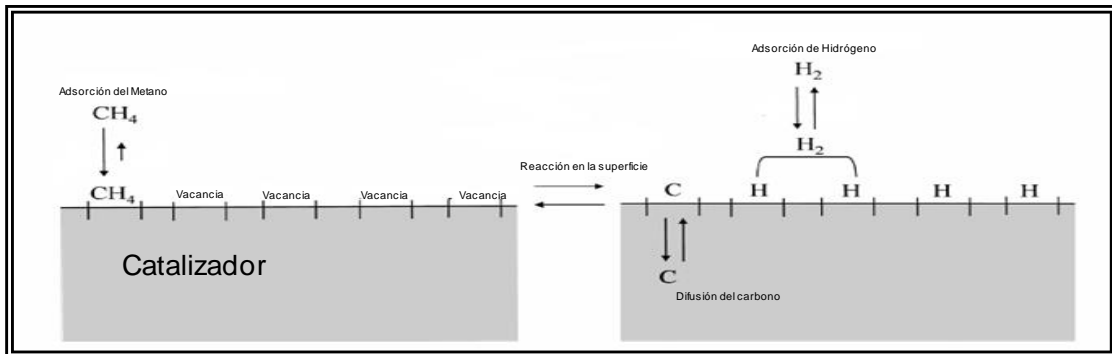


Figura 82. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

- c. Finalmente para las reacciones bajo estudio se presentan una combinación de los mecanismos uno y dos explicados anteriormente, de tal manera que para la muestra base al principio de la reacción el Co actúa como catalizador de la reacción de descomposición de metano y así como el Ni. En el caso del La este tiende a beneficiar la reacción de oxidación parcial (Figura 83).

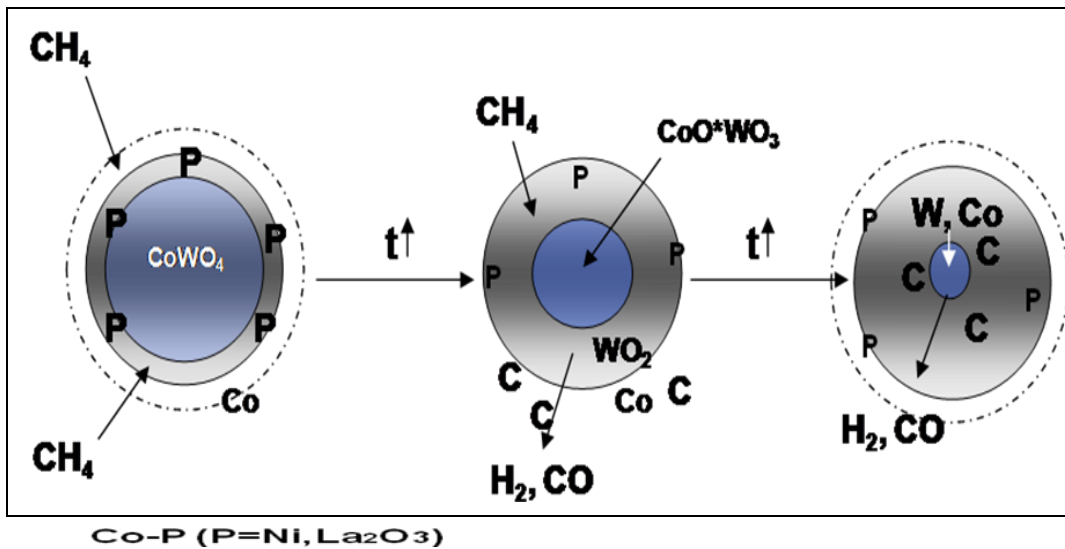


Figura 83. Modelo combinado

IX. CONCLUSIONES

- El CoWO_4 funciona como portador de oxígeno para las reacciones redox a partir de metano, además de presentar estabilidad térmica al ser sometido a multiciclos $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 900°C .
- Las reacciones principales que se presentan en el proceso son: Descomposición Catalítica y Oxidación Parcial de Metano. Funcionando el Ni impregnado en el material base como catalizador de la desc-cat y el La_2O_3 como promotor de la oxidación parcial.
- La reacción de reducción del CoWO_4 (base y adicionado con Ni o La) con el metano es de primer orden, con energías de activación por encima de los 22 Kcal/mol, siendo las más pequeñas las correspondientes al material impregnado con Ni.
- Los valores de las energías de activación aparentes indican que la reacción química domina el proceso propuesto con CoWO_4 .
- La combinación de los mecanismos de núcleo decreciente para la reacción sólido-gas (oxidación parcial) y el de Langmuir-Hinshelwood para la descomposición catalítica permite dar explicación del comportamiento de los materiales en estudio (CoWO_4 y $\text{CoWO}_4\text{-Ni}$ y $\text{CoWO}_4\text{-La}$).

X. REFERENCIAS

- Abbas H. F., Wan Daud W.M.A., "Hydrogen production by methane decomposition: a review", *Journal of Hydrogen Energy*, 35 1160-1190 (2010).
- Adánez J., de Diego F., Garcia-Labiano F., Gayán P., and Abad A., "Selection of oxygen carriers for Chemical-Looping Combustión", *Energy & Fuels* 18. 371 (2004).
- Adánez J., García-Labiano F., de Diego F., Gayán Pilar, Celaya J., Abad A., "Characterization of oxygen carriers for chemical-looping combustion", CSIC, Spain (2005).
- Alizadeth R., Jamshidi E., Zhang G., "Transformation of methane of synthesis gas over metal oxides without using catalyst", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18, 124-130 (2009).
- Asai K., Nagayasu Y., Takane K., Iwamoto S., Yagasaki E., Ishii K. and Inoue M., "Mechanisms of Methane Decomposition over Ni Catalysts at High Temperatures", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 51 (1), 42-49 (2008).
- Avdeeva L.B., Kochubey D. I., Shaikhutdinov Sh.K., "Cobalt catalysts of methane decomposition accumulation of the filamentous carbon", *Applied Catalysis A: General* 177, 43-51 (1999).
- Batiot-Dupeyrat C., Martinez-Ortega F., Ganneb M., Tatibouët J. M., "Methane catalytic combustion on La-based perovskite type catalysts in high temperature isothermal conditions", *Applied Catalysis A: General* 206, 205–215 (2001).
- Bauer S.H., Javanovic S., Yu C.L., Cheng H.Z., "Upgrading of Methane under Homogeneous Thermal Conditions: An Environmental and Economic Imperative", *Energy and Fuels* 11, 1204-1218 (1997).
- Botas J. A., Calles J. A., Dufour J. "La economía del hidrógeno, una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI". www.geoscopio.com/wst/gmms/aecientificos/pagina_1558.htm
- Enger B. J., Lodeng R., Colmen A, "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysis", *Applied Catalysis A: General*, 346, 1-27, (2008).

- Enger B. J., Lodeng R., Colmen A., “Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures”, *Journal of Catalysis* 262, 188-198, (2009).
- Costa L., Vasconcelos S., Pinto A., Silva A., Mattos L., Noronha F., Borges L. “Rh/CeO₂ catalyst preparation and characterization for hydrogen production from ethanol partial oxidation”. *J. Mater Sci* (2008) 43:440-449.
- Cunha A. F., Mahata N., Orfao J. J., and Figueiredo J. L.. “Methane Decomposition on La₂O₃-Promoted Raney-Type Fe Catalysts”, *Energy & Fuels*, 23, 4047–4050 (2009).
- Cho P., Mattisson T., Lyngfelt, A, “Carbon Formation on Nickel and Iron Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 668-676 2005.
- Choudhary V. R., Banerjee S., Rajput A.M., “Continuous production of H₂ at low temperature from methane decomposition over Ni-containing catalyst followed by gasification by steam of the carbon on the catalyst in two parallel reactors operated in cyclic manner”, *J. Catal*; 198(1):136–41(2001).
- Chuan K. and Lin W., “Novel oxides for cycled hydrogen production from methane and water using a temperature swing”, *Advanced Materials* 2003, 15 No. 6, march 17.
- Dai X., Yu C., Wu Q., “Comparison of LaFeO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃, and La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃ perovskite oxides as oxygen carrier for partial oxidation of methane”, *Journal of Natural Gas Chemistry* 17, 415–418, (2008a).
- Dai X., Yu Ch., Wu Q., “Direct Methane Oxidation in the Absence of Gaseous Oxygen Using La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃ Perovskite Oxide”, *Chin J Catal.*, 29(10): 954–956 (2008b).
- De Los Ríos- Castillo T., Collins-Martínez V, Lardizábal Gutiérrez D., López Ortiz A. , “Redox Stabilization Effect of TiO₂ in Co₃O₄ as Oxygen Carrier for the Production of Hydrogen through POX and Chemical Looping Processes”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering (EIC)* 3, A33 (2005).
- De Los Ríos Castillo T., Collins Martínez V., Delgado Vigil M. D., and López Ortiz A., “Synthesis, Characterization and Stability Performance of CoWO₄ as an Oxygen Carrier under Redox Cycles towards Syngas Production”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5 A30 (2007).

- De Los Ríos-Castillo T., Cortez Palacios P., Aquino De los Ríos G., Delgado M.D., Salinas J., López A., Collins V. "Study of CoWO₄ as an Oxygen carrier for the production of hydrogen from methane", *J New Mater Electrochem Syst.*, 12, 055-061 (2009).
- De Simó M., U.S. Patent No. 1,899,184 assigned to Shell Development Company, February 28, (1933).
- Di Monte Roberta and Kaspar Jan. "On the role of oxygen storage in three-way catalysis". *Topics in Catalysis* Vol. 28 Nos 1-4, April (2004).
- DOE-U.S Department of Energy "A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program Rationale, Structure, and Technology Roadmaps" Office of Power Delivery Office of Power Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy August U.S (1999).
- DOE U.S. "Annual Progress Report: Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program, October (2003).
- DOE Hydrogen Program; FY 2004 Annual Progress Report. U.S. Department of Energy; Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Washington.
- Dong Wen-Sheng, Jun Ki-Won, Roh Hyun-Seog, Liu Zhong-Wen, and Park Sang-Eon. "Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce-ZrO₂ catalysts". *Catal. Letters* Vol. 78, 1-4 (2002).
- Dufour A., Celzard A., Quartassi B., Broust F., "Effecto of micropores diffusion on kinetics of CH₄ decomposition over a wood-derived carbon catalyst", *Applied Catalysis A.: General* 360, 120-135 (2009).
- Duwe, Matthias, "Hydrogen technology overview", *Climate Action Network Europe (CAN Europe)*, September,2003.
- El Economista, 2008,
<http://www.eleconomista.es/mundo/noticias/419024/03/08/Philippe-de-Weck-El-gran-ganador-de-la-transicion-energetica-sera-el-gas-natural.html>
- Enger B., Lodeng R, Holmen A., "Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures", *Journal of Catalysis* 262 188–198, (2009).
- Evdou A., Zaspalis V., Nalbandian L., "La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas", *Fuel* 89, 1265-1273 (2010).

- Fathi M, Bjorgum E, Viig T, Rokstad OA. "Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen" *Catal. Today* 63, 489–97(2000).
- Fleys M., Shan W., Simon Y., Marquaire P.M., "Detailed Kinetic Study of the Partial Oxidation of Methane over La₂O₃ Catalyst: Experimental Results", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1063-1068 (2007).
- Galvita V., Schroder T., Munder B., Sundmacher K., "Production of hydrogen with low CO_x-content for PEM fuel cells by cyclic water gas shift reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1354-1360 (2008).
- Gavalas G., Pichitkul G., Voecks J., "Structure and activity of NiO/ α -Al₂O₃ and NiO/ZrO₂ calcined at high temperatures : I. Structure", *J. Catal.* 88, 54-55 (1984).
- González García-Conde Antonio, "Hacia la economía del Hidrógeno" Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, España, Abril, (2004).
- Goguet A., Meunier F., Breen J.P., Burch R., Petch M.I., Ghenciu A.. *Journal of Catalysis* 226 (2004) 382 – 392.
- Hall L. E., "Critical Perspectives on Energy and Power", Contributor Linley Erin Hall Published by The Rosen Publishing Group, 2006, ISBN 1404206892, 9781404206892.
- Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., "An overview of hydrogen production technologies" *Catalysis Today* 139, 244–260, (2009).
- Horn R., Williams K.A., Degenstein N. J., Bitsch-Larsen A., Dalle Nogare D., Tupy S. A. and Schmidt L. D., "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, 380-393, (2007).
- Hossain M., Quddus M., and de Lasa H., "Reduction Kinetics of La Modified NiO/La- γ Al₂O₃ Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion", *Ind. Eng. Chem. Res.* (2010).
- Huazhang Liu, and Li Xiaonian, "Relationship between Precursor Phase Composition and Performance of Catalyst for Ammonia Synthesis". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (2), 335-341, (1997).
- Hume-Rothery, W. & Powell, H. M : On the theory of super-lattice structures in alloys. *Z. Krist.*, Bd.91, pp.23-47, (1935):

- Ichida Jun—and Lin Y. S. “Mechanism of High-Temperature CO₂ sorption on Lithium Zirconate”. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37, 1999 – 2004.
- Instituto de Investigación Eléctrica, 2007. www.gob.sener.mx.
- 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.
- Ishida M., Jin H., Okamoto T., “Development of a Novel Chemical-Looping Combustion: Synthesis of a Looping Material with a Double Metal Oxide of CoO–NiO” *Energy Fuels* 1998, 12, 223-229.
- Jong K. P., Geus J.W, “Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications”, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42, 481–510 (2000).
- Kang K-S, Kim Ch-H, Bae K-K, Cho W-C, Kim W-J., “Redox cycling of CuFe₂O₄ supported on ZrO₂ and CeO₂”, *International Journal of hydrogen energy*, 35, 568-576 (2010).
- Khoshandam H., Kumar R. V. and Jamshidi E., “Reduction of Cobalt Oxide with Methane”, *Metallurgical and materials transactions*, Volume 35B, 825, October, 2004.
- Kodama T, Ohtake H, Matsumoto S, Aoki A, Shimizu T, Kitayama Y. “Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system”, *Energy*;25:411–25 (2000).
- Kodama T, Shimizu T, Satoh T, Nakata M, Shimizu KI., “Stepwise reduction of CO-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using a Ni(II)-ferrite redox system”, *Solar Energy*;73(5):363–74 (2002).
- Kodama T., “High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels”, *Prog Energy Combust Sci.*; 29:567–97 (2003).
- Koh A., Chen L., Leong W. K., Johnson B., Khimyak T., Lin J., “Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel-cobalt catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 725-730 (2007).
- Kouta Asai, Yoshiyuki Nagayasu, Koji Takane, Shinji Iwamoto, Eriko Yagasaki, Ken-ichi Ishii, and Masashi Inoue, “Mechanisms of Methane Decomposition over Ni catalysts at high temperatures”, *Journal of Japan Petroleum Institute*, 51, (1), 42-49 (2008).

- Levenspiel O., *Ingenieria de las Reacciones Químicas*, Editorial Reverte (2000).
- Lewis Jr., W. K., (1952) "Production of Gas Mixtures Containing Carbon Monoxide and Hydrogen," U.S. Patent No. 2,607,670 Assigned to Standard Oil Development Company, August 15, 1947.
- Li J., Smith K. J., "Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts", *Applied Catalysis A: General* 349 (2008) 116–124.
- Lin, C.H., Lee, B. Z. Wan, "Development of catalyst system for selective combustion of hydrogen " *Appl. Catal. A* 1997, 164, 59.
- Lodeng R., Bjorgum E., Enger B. J., Eilertsen J. L., Holmen A., Krogh B., Ronnekleiv M., Rytter E., "Catalytic partial oxidation of CH₄ to H₂ over cobalt catalysts at moderate temperatures" *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 11–23.
- Lorente E., Peña J. A., Herguido J., "Kinetic study of the process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid"., *Journal Hydrogen Energy*, (2007).
- Lucredio A., Jerkiewicz G., Assaf E., "Cobalt catalysts promoted with cerium and lanthanum applied to partial oxidation of methane reactions", *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 106–111(2008).
- Martinez-Ortega F., Batiot-Dupeyrat C., Valderrama G., Tatiboue J.M.. "Methane catalytic combustion on La-based perovskite catalysts". *C.R. Acad. Sci. Paris, Se`rie IIc, Chimie; Surface chemistry and catalysis chemistry*, 4 (2001) 49-55.
- Mattisson T., Lyngfelt A., Cho P., "The use of iron as an oxygen carriers in chemical – looping combustion of methane with inherent separation of CO₂"., *Fuel* 80 (2001) 1953-1962.
- Mattisson T, Lyngfelt A. "Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂" *Proceedings of the second nordic minisymposium on carbon dioxide capture and storage*, Göteborg, Sweden; 2001.
- Mattos L.V., Oliviera E.R., Rosendi P.D., Noroña F. B., Passos F.B., "Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts", *Catal. Today*. 77 (2002) 245-256.
- Mayland B. J., Clark A. U.S. Patent No. 2,566,620 Assigned to Phillips Petroleum Company, (1951).

- Miao Q., Xiong G., Sheng, S., Guo X., "Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide", *React. Kinet. Catal. Lett.* 62, 363 (1997).
- Mohammad Haghghi, Zhi-quiang 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.
- Montemayor S. M., and Fuentes A., "Electrochemical characteristics of lithium insertion in several D metal tungstates (MWO₄, M= Mn, Co, Ni and Cu) prepared by aqueous reactions", *Ceramics International* 30 (2004).
- MPR Associates, Inc. Hydrogen Production Methods, MPR-WP-0001, Rev 0, February 2005.
- Nagai Y., Nonaka T., Suda A., Sugiura M., „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.
- Nakagawa K., Nishimoto H., Kikuch M., Egashira S., Enoki Y., Ikenaga N., Susuki T., Nishitani M., Kobayashi T. "Synthesis Gas Production from Methane Using Oxidized-Diamond-Supported Group VIII Metal Catalysts" *Energy fuels* 17, 971 (2003).
- Nakayama O., Ikenaga N-O, Miyake T, Yagasaki E., Suzuki T., "Partial oxidation of CH₄ with air to produce pure hydrogen and syngas", *Catalysis Today* 138 141–146, (2008).
- Nishimoto H., Nakagawa K., Ikenaga N., Nishitani-Gamo M., Andob T., Suzuki T., "Partial oxidation of methane to synthesis gas over oxidized diamond catalysts", *Applied Catalysis A: General* 264 65–72, (2004).
- Nieto-Márquez A., Lazo J., Romero A., Valverde J., "Growth of nitrogen-doped filamentous and spherical carbon over unsupported and Y zeolite supported nickel and cobalt catalysts", *Chemical Engineering Journal* 144, 518–530 (2008).
- Otsuka Kiyoshi, Wang Y., Sunada E. and Yamanaka I., "Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide", *Journal of catalysis* 175, 152-160 (1998).
- Otsuka Kiyoshi, Mito A., Takenaka S, and Yamanaka Ichiro, "Production of hydrogen from methane without CO₂-emission mediated by indium oxide and iron oxide", *International journal of Hydrogen Energy*, 26, 191-194, (2001).

- Otsuka K., Yamada C., Kaburagi S. "Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles". *Hydrogen Energy*, 28, 335-342, (2003).
- Otsuka K., Takenaka S., "Storage and supply of pure Hydrogen mediated by the redox of Iron Oxides". *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47, (6), 377-386 (2004).
- Pantu P, Kim K, Gavalas GR., "Methane partial oxidation on Pt/CeO₂-ZrO₂ in the absence of gaseous oxygen", *Appl Catal Gen.*; 193:203–14 (2000).
- 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.
- Petroleum Energy Center, "Synthetic gas production technology by catalytic partial oxidation of natural gas" Japan (1999).
- Poulston S., N. J. Price, C. Weeks, M, D. Allen and P. Parlett., "Surface Redox Characteristics of Mixed Oxide Catalysts used for Selective Oxidation", *Journal of Cat.*, 178, 658-667 (1998).
- Reza A., Esmail J., Guangqing Z., "Transformation of methane to synthesis gas over metal oxides without using catalyst", *Journal of Natural Gas Chemistry* 18, 124-130 (2009).
- Ryden M., Lyngfelt A., Mattisson T., "Synthesis gas generation by chemical looping reforming in a continuously operating laboratory reactor". *Fuel* 86 (2007) 1021-1035.
- 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.
- Rothenberg Gadi, Graaf A. E. de and Bliiek Alfred. "Solvent-Free synthesis of rechargeable solid oxygen reservoirs for clean Hydrogen Oxidation", *Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3366-3368.
- Roine A., *HSC Chemistry for Windows, Version 6.0* (2003), Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A.
- 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*, 105, 5743 – 5750, (2001).

- Shackelford J., "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". 6 Edición. , Ed. Pearson-Prentice Hall (2005).
- Shimizu T, Shimizu K, Kitayama Y, Kodama T., "Thermochemical methane reforming using WO₃ as an oxidant below 1173 K by a solar furnace simulator", *Solar Energy*;71(5):315–24 (2001).
- Shin M., Chung K.S., Hwang DW., Chung JS., Kim YG and Lee J., "Behavior of lattice oxygen in mixtures of V₂O₅ and Bi₂O₃"m, *Langmuir* 16, 1109-1113, (2000).
- Silva I. F., Mc Kee D. W., and Lobo L. S. "A Kinetic and in Situ XRD Study of Carbon Reactions Catalyzed by Nickel, Cobalt, Molybdenum, and their mixtures", *Journal of catalysis* 170, 54-61 (1997).
- Sime R., Kuehni J., Dsouza L., Elizondo E., Biollaz S., "The redox process for producing hydrogen from woody biomass". *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 491- 498.
- Sim A., Cant N. W., Trimm D. L. "Ceria-zirconia stabilised tungsten oxides for the production of hydrogen by the methan-ewater redox cycle", *International Journal of Hydrogen Energy* (2010), doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.062.
- Sobukawa H., "Development of Ceria-Zirconia solid solutions and future trend"., *R&D Review of Toyota CRDL Vol. 37 No. 4*, 2002.
- Sosa Vázquez M, Lardizabal Gutiérrez D, Reyes Rojas A, Collins-Martinez V, López Ortiz A., "Study of the stabilizing effect of Al₂O₃ and ZrO₂ in mixed metal oxides of Cu for hydrogen production through REDOX cycles" *Catal. Today*, in review (2005).
- Steinfeld A, Kuhn P, Reller A, Palumbo R, Murray J, Tamaura Y., "Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters", *Int J Hydrogen Energy*;23:767–74 (1998).
- Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Corbella B.M., Palacios J.M., "Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics", *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 1555 – 1567 (2005).
- Svoboda K., Siewiorek A., Baxter D., Rogut J., Pohorely M., "Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by a nickel and cobalt-based chemical looping process at lower temperatures", *Energy conversion & management* 49 221-231 (2008).

- Takenaka Sakae, Hanaizumi N., Son V., Otsuka K., "Production of pure hydrogen from methane by the redox of Ni and Cr added iron oxides", *Journal of Catalysis* 228, 405-416 (2004).
- Takenaka S., Son V., Otsuka K., "Storage and supply of pure Hydrogen from methane mediated by modified Iron Oxides". *Energy & Fuels*, 18, 820 – 829, (2004).
- Tutti S., Pepe F., "On the Catalytic Activity of Cobalt Oxide for the Steam Reforming of Ethanol", *Catal. Lett* 122, 196-203, (2008).
- Uhde, "The Shell Gasification Processes", 2004.
[www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/broschueren/oil_gas_refinery/Shell Gasification Process.pdf](http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/broschueren/oil_gas_refinery/Shell_Gasification_Process.pdf)
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gas production, Wiley-VCH Verlag & Co., 2002.
- Van der Zande L. M., De Graaf E.A., Rothenberg G., "Design and parallel synthesis of novel selective hydrogen oxidation catalysts and their application in alkane dehydrogenation" *Adv. Synth, Cat.*, 344, 884(2002).
- Venables D., Brown M. E., "Reduction of tungsten oxides with carbon monoxide", *Thermochimica Acta* 291, 131-140 (1997).
- Watkins, C. H., "Hydrogen Manufacture," U.S. Patent No. 3,027,238 Assigned to Universal Oil Products Company, March 27, (1962).
- Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L. "Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook". *Fuel Processing Technology* 71(2001).139–148.
- Wu Qunying, Chen Jixiang, Zhang Jiyan, "Effect of yttrium and praseodymium on properties of $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ solid solution for $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ reforming". *Fuel processing Technology* (2008) 993-999.
- Xu Shan, Yan Xingbin and Wang Xiaolai, "Catalytic performances of NiO-CeO_2 for the reforming of methane with CO_2 and O_2 ". *Fuel* 85 (2006) 2243-2247.
- Yokohama H., Numakura H., Koiwa M., "The solubility and diffusion of carbon in palladium", *Acta Mater.* 46, pp 2823-2830 (1998).
- Yu J., Tian F., Chow M. C., McKenzie L. J., Li C. Z., "Effect of Iron on the gasification of Victorian brown coal with steam: enhancement of hydrogen production". *Fuel* 85 (2006) 127-133.

- Zabidi N., Zein S, Mohamed A., "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane. Universiti Teknologi Petronas. Platform;3(2):3–9, (2003).
- Zhang X., He D., Zhang Q., Ye Q., Zhu Q., "Partial Oxidation of methane to formaldehyde over superfine Mo/ZrO₂ Catalysts"., Journal of Natural Gas 11 (2002) 15-17.
- Zhu T., Flytzani-Stephanopoulos M. "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂". Applied Catalysis A: General 208 (2001) 403-417.

XI. PRODUCCION CIENTIFICA

INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING

Volume 3

2005

Article A33

Redox Stabilization Effect of TiO_2 in Co_3O_4 as Oxygen Carrier for the Production of Hydrogen through POX and Chemical Looping Processes

Thelma De los Rios*
Virginia Collins Martínez†

Daniel Lardizabal Gutierrez†
Alejandro López Ortiz**

INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING

Volume 5

2007

Article A30

Synthesis, Characterization and Stability Performance of CoWO_4 as an Oxygen Carrier under Redox Cycles towards Syngas Production

Thelma De Los Ríos*
Manuel D. Delgado Vigil†

Virginia Collins Martínez†
Alejandro López Ortiz**



XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise

Efecto del Catalizador de Ni y La en el CoWO_4 para la Producción de Hidrógeno Mediante el Proceso de Oxidación Parcial del Metano por Ciclos REDOX

Thelma De Los Ríos-Castillo, Enrique Torres-Moye,
Virginia Collins-Martínez, Alejandro López-Ortiz *

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

* alejandro.lopez@cimav.edu.mx

Sociedad Mexicana de Hidrógeno
VIII Congreso de la SMN

MEMORIAS



ESTUDIO DEL CoWO_4 UTILIZADO COMO CARRIER DE OXÍGENO PARA LA PRODUCCIÓN DE H_2 A PARTIR DE METANO

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

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.,

Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México 31109.

Tel (614)4-39-48-15, Fax (614)439-11-30, alejandro.lopez@cimav.edu.mx

Modalidad: Póster



VII Congreso de la SMH
III Jornadas Iberoamericanas de
Pilas de Combustible e Hidrógeno



SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL CoWO_4 COMO MATERIAL DONADOR
DE OXÍGENO MEDIANTE CICLOS REDOX PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

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

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

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

Journal of New Materials for Electrochemical Systems 12, 055-061 (2009)
© J. New Mat. Electrochem. Systems

Study of CoWO_4 as an Oxygen Carrier for the Production of Hydrogen from Methane

Thelma De Los Ríos-Castillo, Leonor Cortez Palacios, Sandino Aquino De los Ríos, David Delgado Vigil, Jesús Salinas Gutiérrez, Alejandro López Ortiz¹ and Virginia Collins-Martínez²

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

Received: January 12, 2009, Accepted: February 09, 2009

Abstract: Previous research, found that CoWO_4 behaves as a material capable to produce syngas/hydrogen through reduction with CH_4 and reoxidation with water vapor in a cyclic fashion. However, in that study the chemical nature of the product gaseous species was not reported. The present research aims the evaluation of CoWO_4 (CW), doped with 10% Ni (CW-Ni) and 10% La_2O_3 (CW-La) as oxygen carriers in alternate redox cycles of 3% CH_4/Ar and 5% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ at 900°C. CoWO_4 was synthesized by precipitation of sodium tungstate and cobalt nitrate solutions and calcined at 950°C. CoWO_4 was impregnated with Ni and La nitrate solutions through the incipient wetness technique. Characterization of the samples consisted in XRD and SEM. Product gaseous species of reduction reactions were followed by TGA and GC analysis. During reduction results indicate that the addition of Ni and La accelerate kinetics with respect to CoWO_4 , while, the partial and total oxidation reactions were found to compete producing syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) and $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, respectively. Finally, for CW the selectivity for the partial oxidation dominates the beginning of the reduction. In contrast, selectivity for total oxidation dominates over the whole reduction process for samples CW-Ni and CW-La.

Keywords: Oxygen carrier, Hydrogen production, CoWO_4 .

MODIFICACIÓN DE LOS PROCESOS CONVENCIONALES DE REFORMACIÓN DE VAPOR Y OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Alejandro López Ortiz, Thelma De los Ríos, Jesús Salinas Gutiérrez,
David Delgado Vigil, Virginia Collins-Martínez
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

