

ESTUDIO CINETICO DEL EFECTO DEL Ni COMO CATALIZADOR DEL $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ PARA PRODUCCION DE GAS DE SINTESIS

M. I. Sosa Vázquez, J. Salinas Gutiérrez, D. Delgado Vigil,
V. Collins-Martínez, A. López Ortiz

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Departamento de Materiales Nanoestructurados, Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chihuahua, México 31109,

Tel (614) 4394815, Fax (614) 4391130, alejandro.lopez@cimav.edu.mx

RESUMEN

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (FeCZ) es un material donador de oxígeno para producir gas de síntesis e hidrógeno mediante ciclos redox con metano (reducción) y vapor de agua (oxidación). El objetivo del presente trabajo es el estudio del efecto catalítico del Ni en el FeCZ mediante la evaluación de la cinética global de reacción (velocidad de reacción, orden de la reacción, constante de velocidad y energía global de activación) de estos materiales con metano para la producción de gas de síntesis. FeCZ y 0.05NiFeCZ fueron sintetizados por co-precipitación a partir de cantidades molares necesarias de sus sales de nitrato, mientras que 2NiFeCZ fue preparado mediante impregnación de FeCZ con una solución de nitrato de Ni hasta obtener 2% peso de Ni. Las muestras fueron calcinadas a 950°C por 4 horas en aire. La cinética de reducción de estos materiales (FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ) se obtuvo mediante análisis termogravimétrico (TGA) a concentraciones de 5, 7.5 y 10% CH_4/Ar y a 600, 650 y 700°C. La velocidad inicial de reacción se obtuvo mediante el cálculo de la pendiente de la señal del cambio de masa vs tiempo del TGA en la región lineal. Los resultados indican un orden de reacción global de uno para los tres materiales. Las energías de activación para las muestras FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ fueron de 52.2, 39.5 y 28.3 Kcal/mol, respectivamente, reflejando la influencia catalítica del Ni sobre la cinética global de reacción del FeCZ.

1.-Introduccion

El hidrogeno, como vector energético, es considerado una opción ambientalmente aceptable a la problemática de calentamiento global que sufre el planeta, ya que durante su uso no involucra la producción de gases de efecto invernadero (i. e. CO_2). En la actualidad el hidrogeno presenta una fuerte demanda (70 millones de toneladas por año) en aplicaciones industriales tales como la refinación del petróleo, metalurgia, alimentos y en electrónica, entre otras [1]. Recientemente, nuevas aplicaciones han surgido como es el caso de las celdas de combustible que emplean hidrogeno y oxigeno para producir energía eléctrica a eficiencias mayores que las actuales maquinas de combustión interna.

De igual importancia, se encuentra la mezcla de hidrogeno y monóxido de carbono ($\text{CO} + \text{H}_2$), comúnmente llamada “gas de síntesis”, la cual hoy en día, es materia prima para varias aplicaciones industriales, además de que ésta puede ser utilizada para producir hidrogeno a través del proceso de desplazamiento de agua (WGS, water gas shift). Asimismo, la conversión del metano a gas de síntesis es un paso crucial en la utilización del gas natural hacia la producción de hidrogeno. Esta mezcla, además de ser base fundamental del proceso Fischer Tropsch, donde es convertida en hidrocarburos líquidos para producir varios sustitutos sintéticos del petróleo, por ejemplo; aceites lubricantes y combustibles [2]. El uso del gas de síntesis a través del proceso Fischer Tropsch para la producción de combustibles líquidos, así como la creciente demanda de los químicos derivados de este proceso, han convertido a esta mezcla en un factor estratégico para las naciones con economías en crecimiento de cara al significativo incremento del precio del petróleo en los últimos años [3].

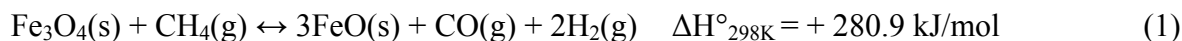
Para suplir esta creciente demanda, tanto de hidrogeno como de gas de síntesis (GS), en la actualidad se ha despertado un gran interés hacia la investigación encaminada a reducir costos de operación y en la obtención de incrementos en la eficiencia de los procesos de producción de hidrogeno. Para este fin, una estrategia que potencialmente se vislumbra ser efectiva, es la introducción de modificaciones a los procesos convencionales de producción de H_2 a base de combustibles fósiles (reformación de vapor, gasificación de carbón y oxidación parcial). Entre las ventajas más importantes de esta estrategia se encuentran: el

empleo de la gran experiencia en la operación de estos procesos, así como la reutilización de la infraestructura existente en todo el mundo. De manera adicional, derivado de estas modificaciones es posible disminuir en forma significativa las emisiones de CO₂ producto, aminorando los efectos del calentamiento global que hoy en día afectan al planeta. Por consecuencia, estas innovaciones a los procesos convencionales se han convertido en el puente esencial para alcanzar la tan esperada economía del hidrógeno [4].

Una modificación a la tecnología convencional de producción de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metano consiste en un proceso de dos pasos. En el primero, el oxígeno requerido para la reacción de oxidación parcial es suministrado por un material que almacena oxígeno, un óxido metálico (MeO). Este oxígeno es liberado bajo una atmósfera reductora (metano) produciendo gas de síntesis (H₂ y CO) y el metal reducido (Me). En el segundo paso el material reducido (Me) es re-oxidado con vapor de agua produciendo hidrogeno, finalmente el material oxidado es enviado al paso inicial del proceso. A este material (óxido metálico) el cual tiene la capacidad de liberar y almacenar oxígeno en forma cíclica se le ha denominado transportador de oxígeno (TDO) [5]. Si el depósito de carbón no ocurriera en la superficie de los sólidos, sería posible la producción de hidrogeno de un alto grado de pureza tanto en la reducción, como durante la oxidación del material. Esto sin la utilización de procesos de purificación de H₂ como WGS y PSA (pressure swing adsorption). Sin embargo, este fenómeno no ha sido propiamente evaluado en un gran número de estudios reportados en la literatura [6-11].

Actualmente existen un sin número de reportes de materiales como transportadores de oxígeno (TDO) basados en óxidos de Fe, Ni, Cu, Mn y Co, tanto sin soportar como soportados en Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, etc. [12-22]. Sin embargo, debido a que el óxido de hierro es un material amigable con el medio ambiente, el cual es termodinámicamente capaz de ser reducido por el metano y re-oxidado con vapor de agua, [23] además de su alta disponibilidad y bajo costo, éste fue seleccionado como el principal material transportador de oxígeno en la presente investigación.

La oxidación parcial del metano mediante el óxido de hierro para producir gas de síntesis y su re-oxidación con vapor de agua para generar hidrógeno se presenta a continuación en las siguientes reacciones (1) y (2), respectivamente:



Khun et al., [24] estudio la reducción de la magnetita (Fe_3O_4) con metano hacia la producción de gas de síntesis y hierro metálico. También Hacker et al. [25, 26] reportaron el proceso de vapor de agua-hierro (steam-iron process), en el cual el óxido de hierro es reducido a partir de los gases de descomposición de la biomasa, mientras el metal reducido reaccionaba con el vapor de agua para producir hidrógeno de alta pureza. Algunas investigaciones se han concentrado en aumentar la reactividad del óxido de hierro con el metano y de reducir la temperatura de trabajo mediante el uso de promotores de Cu y Ni [11, 27, 28]. Sin embargo, se encontraron problemas de sinterización en estos materiales. Se han reportado el uso de óxidos de Cr, Co y Cu con el fin de aliviar este problema además de prevenir la formación de carburos de hierro y grafito [29]. También se ha reportado que la adición de tierras raras como la ceria pueden promover la reacción de reducción del óxido de hierro debido a su alta capacidad combinada de almacenar y liberar oxígeno de red. Este efecto promotor de la ceria (CeO_2) sobre el óxido de hierro hacia la oxidación del metano ha sido reportado por Kang y Wang [30] así como por Bao et al., [31] quienes comprobaron el efecto positivo de la ceria en la oxidación catalítica de CO. La inclusión de la ceria (CeO_2) ha mostrado incrementar la actividad y estabilidad térmica del óxido de hierro (Fe_3O_4) después de varios (siete) ciclos redox como lo ha reportado recientemente Lorente et. al., [32]. La presencia de CeO_2 como promotor se le reconoce que participa en la remoción del carbono adsorbido en la superficie como resultado de la oxidación a partir del oxígeno de red proveniente de éste [33]. Mientras que, recientemente se ha reportado que con la inclusión en la ceria del óxido de zirconio (ZrO_2), esta promoción en la actividad se acentúa [5, 34, 35] a parte de incrementar su actividad catalítica limitando la depositación de carbono superficial en mayor cantidad que con la ceria individual [35]. Adicionalmente, el ZrO_2 ha logrado mantener la estabilidad del Fe_3O_4 a temperaturas de hasta 1600°C como lo reportan Kodama et. al. [36] y Gokon et. al. [37] en

sus experimentos de descomposición termoquímica de ZrO_2 soportada en óxido de hierro en ciclos de producción de hidrogeno.

La combinación del CeO_2 , reconocido por su gran capacidad de transferencia de átomos de oxígeno en su estructura, capaz de almacenar y liberar este átomo en forma cíclica y el zirconio (ZrO_2), el cual incrementa la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de la Ceria [38], dan como resultado un material en forma de solución sólida llamada Ceria-Zirconia ($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, CZ), la cual fue desarrollada como un notable material de almacenamiento de oxígeno para aplicaciones en catalizadores de tres vías en la industria automotriz [30].

No obstante las importantes características arriba mencionadas del CZ hacia la oxidación parcial del metano, su capacidad de almacenamiento de oxígeno es significativamente limitada. Recientemente, Sosa et al., [5] utilizó la alta capacidad de oxígeno del Fe_3O_4 y la habilidad de la CZ de transferir y aceptar oxígeno en su estructura, para producir un material con alta OSC y que además es capaz de llevar a cabo la oxidación parcial del metano para producir H_2 . Ellos encontraron que la presencia de CZ ($\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) genera en el Fe_3O_4 un incremento en su reducibilidad acompañado de una disminución en su temperatura de reducción, tanto en atmósfera reductora de hidrogeno como de metano.

Por otro lado al Ni se le reconoce por su acción catalítica hacia la oxidación parcial del metano, tanto en soportes de CeO_2 como en ZrO_2 , que en el primer caso incrementa la conversión del metano y en el segundo, permite la eliminación del carbón adsorbido sobre la superficie promoviendo la formación de CO [39]. La superficie del Ni específicamente se ha reportado que cataliza la descomposición del CH_4 y tiene una acción selectiva hacia la formación de gas de síntesis [40, 41, 42]. Finalmente, en experimentos en este laboratorio la adición del $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (CZ) al Fe_3O_4 (Fe) produjo un incremento en la conversión de oxidación del CH_4 a 700°C de 2 veces con respecto al Fe_3O_4 y éste fue asociado a un efecto catalítico del Ni en el FeCZ ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) hacia la reacción de oxidación del CH_4 [5]. Aunque, los valores reportados en la literatura para FeCZ muestran un efecto catalítico

del Ni hacia la conversión del CH_4 , un estudio cinético apropiado es necesario para poder evaluar en su justa medida dicho efecto.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es la evaluación de los parámetros cinéticos (velocidad, constante y orden de reacción así como la energía global de activación) del FeCZ durante el paso de reducción con metano, así como valorar el efecto catalítico de la adición del Ni a este transportador de oxígeno. El estudio cinético de este material es crucial para determinar el potencial real del proceso y proporciona un mejor entendimiento de la influencia de las condiciones de reacción, así como si un posible mecanismo de reacción propuesto se puede ajustar a los resultados de la cinética del proceso. Es de hacer notar que los resultados del presente estudio cinético deben ser considerados como un primer intento para describir la velocidad de reacción del paso de producción de hidrogeno y/o gas de síntesis y estos pueden ser adecuados para ser usados en simulaciones dinámicas con la finalidad de predecir el desempeño del proceso bajo diversas condiciones de operación en futuros estudios.

2.- Experimentación

La síntesis de FeCZ ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) y 0.05NiFeCZ (0.05 moles de Ni por mol de Fe) se realizó mediante la co-precipitación de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Merck) y $\text{ZrOCl}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Spectrum Chemical Mfg-Corp) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ (J.T. Baker). Cada uno de los reactivos fue disuelto en 50 ml de agua desionizada y posteriormente fueron precipitados con una solución estequiométrica de hidróxido de amonio. La adición de la solución precipitante se llevo a cabo utilizando una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 3 ml/min seguido de calentamiento a 60°C hasta sequedad. La muestra fue después calcinada a 900°C por 4 horas. La adición del Ni (en el caso de la muestra 2NiFeCZ) al $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ se realizó por impregnación incipiente empleando una solución de nitrato de níquel a fin de obtener una muestra con 2% Peso de Ni y designada 2NiFeCZ. Finalmente la muestra se seco a 100°C y posteriormente calcino a 900°C por 4 horas.

El seguimiento de la reducción de los trasportadores de oxígeno con metano (FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ) se llevo a cabo mediante termogravimetría (TGA) en un Q500 de

TA-Instruments a un flujo gas de 100 ml/min y a diferentes concentraciones de metano y temperaturas. En la Tabla 1 se muestra la matriz de pruebas efectuadas para el estudio cinético en donde se utilizaron mezclas de 5, 7.5 y 10% CH₄/Ar a temperaturas de 600, 650 y 700°C.

Tabla 1. Matriz de pruebas de TGA para estudio cinético

	Temperatura								
Material	600°C			650°C			700°C		
FeCZ	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar
0.05NiFeCZ	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar
2NiFeCZ	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar	5% CH ₄ /Ar	7.5% CH ₄ /Ar	10% CH ₄ /Ar

El procedimiento de experimental es como se describe a continuación: la muestra se coloca en el porta-muestras 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.

3.- Resultados y Discusión

3.1 Efecto de Temperatura

La Figura 1 presenta la respuesta de TGA del % peso (M/Mo) vs tiempo (minutos) para la muestra FeCZ a una concentración de 10% CH₄/Ar a 600, 650 y 700°C. Las pruebas que se presentan en esta Figura se seleccionaron con fines ilustrativos. En esta Figura es evidente un fuerte efecto de la temperatura sobre la velocidad inicial de reacción. La separación de las curvas indica una alta dependencia de la velocidad inicial de reacción con la temperatura.

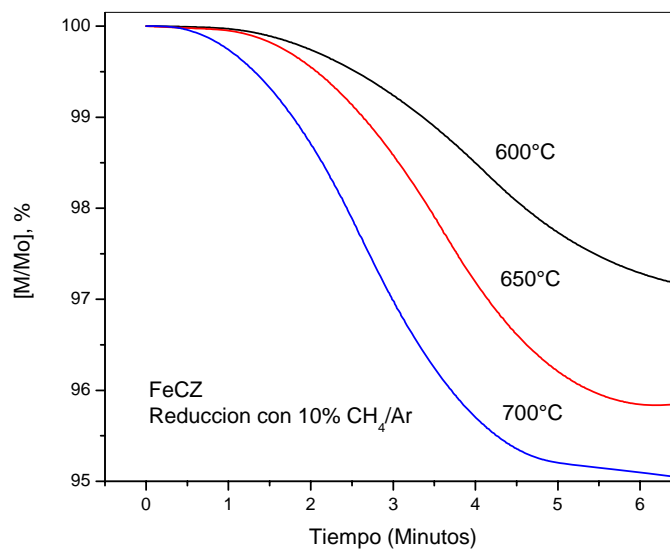


Figura 1. Efecto de Temperatura en el FeCZ a 10% CH₄/Ar

3.2 Efecto de la Composición de Gas Reactante

La Figura 2 muestra la respuesta de TGA en % peso vs tiempo para la muestra FeCZ a 600°C y a concentraciones de 5, 7.5 y 10% de metano de alimentación.

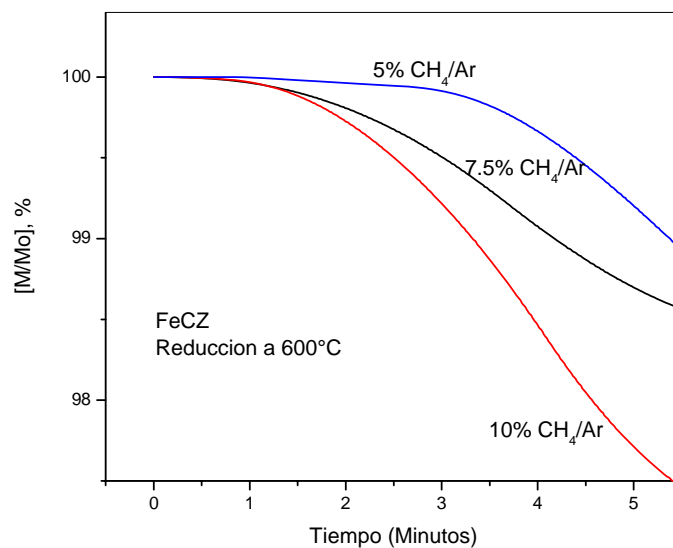


Figura 2. Efecto de Concentración de CH₄ para el FeCZ a 600°C

En esta Figura se aprecia un fuerte efecto de la concentración de metano sobre la velocidad inicial de reacción especialmente entre las concentraciones de 5 y 7.5% CH₄, ya que la

separación de las curvas es mayor entre estas dos pruebas, mientras que la separación entre 7.5 y 10% CH₄ es menor. Estos resultados sugieren que a bajas concentraciones de metano (5% CH₄) los efectos difusionales de este gas al interior de la partícula reactante son más acentuados que a concentraciones mayores (7.5 y 10% CH₄). Sin embargo, para poder evaluar estos resultados es necesario hacer un análisis más profundo de la velocidad inicial de reacción y de la cinética global del sistema de reacción.

3.3 Velocidad Global de Reacción

En un termogràma de TGA (como se muestra en la Figura 2) donde se presenta el cambio de peso % (M/Mo) vs tiempo (t) se puede estimar de una manera razonable la velocidad inicial de reacción asumiendo que esta es proporcional a la pendiente de la curva en la región lineal de ésta. Las velocidades de reacción iniciales fueron evaluadas para cada una de las 27 pruebas que se realizaron (tres materiales: FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ, tres temperaturas: 600, 650 y 700°C y tres concentraciones: 5, 7.5 y 10% CH₄/Ar) y los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Velocidad Inicial de reducción de los TDO con CH₄

Material	[CH ₄], %	Velocidad Inicial de Reacción, r_A [min ⁻¹]		
		600°C	650°C	700°C
FeCZ	5.0	0.00550	0.01997	0.11459
	7.5	0.00755	0.02932	0.18211
	10.0	0.01084	0.04419	0.22223
0.05NiFeCZ	5.0	0.01332	0.02736	0.16959
	7.5	0.01857	0.03969	0.25131
	10.0	0.02673	0.05994	0.32223
2NiFeCZ	5.0	0.01132	0.03019	0.17532
	7.5	0.01636	0.04379	0.25860
	10.0	0.02256	0.05851	0.30890

De acuerdo a la ecuación general de reacción esta velocidad inicial es igual a la siguiente expresión:

$$r_A = k C_A^n \quad (3)$$

donde k es la constante de reacción, C_A es la concentración de CH_4 en fracción molar y n es el orden de reacción con respecto a C_A .

3.4 Orden de Reacción

La Figura 3 presenta el cálculo del orden de reacción para el transportador de oxígeno (TDO) FeCZ con respecto a la concentración de metano evaluado bajo las condiciones de reacción descritas en la sección experimental en donde 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 una ecuación lineal, donde el cruce con la ordenada representa el logaritmo de constante de reacción (k) y la pendiente (n) el orden de reacción a dicha temperatura.

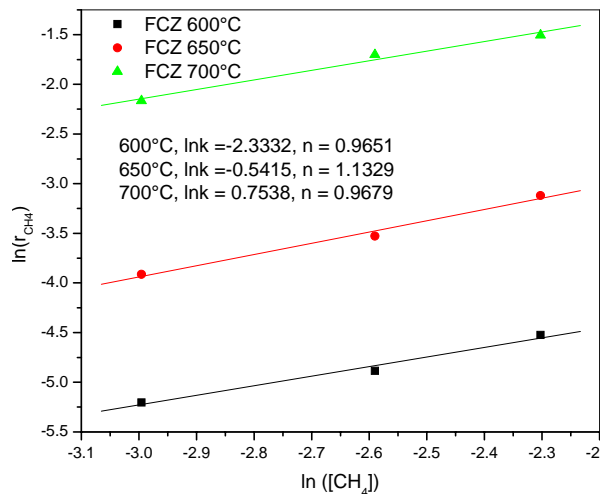
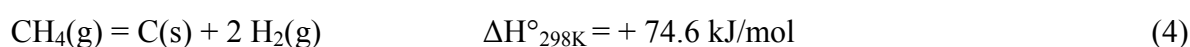


Figura 3. Cálculo del orden de reacción para el FeCZ

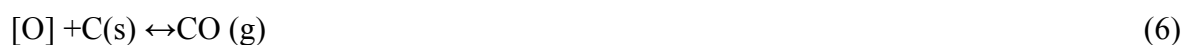
De acuerdo a la Figura 3 el orden de reacción para el TDO FeCZ varía entre 0.96 y 1. Por lo que se puede considerar que el orden de reacción global es de uno.

En lo que concierne a la literatura relacionada con el paso de reducción del Fe_3O_4 hay un sin número de estudios que se enfocan en la reducción con hidrogeno y en algunos casos con mezclas de H_2/CO [43, 44, 45]. Aunque hay una gran discrepancia en los modelos propuestos, se está de acuerdo que la cinética de reducción del Fe_3O_4 con el hidrogeno es de primer orden. Este valor es importante tenerlo en mente ya que el proceso de reducción

del Fe_3O_4 con el metano implica una reducción de éste a partir del hidrogeno generado por la descomposición del metano sobre la superficie del mismo. Sin embargo, existen muy pocos estudios que se relacionan con la cinética de reducción del Fe_3O_4 con hidrocarburos y en especial con metano. Entre los escasos trabajos reportados de reducción con metano se encuentra Ghosh et al., [46] quienes determinaron que el proceso de reducción del Fe_3O_4 con metano sigue dos pasos fundamentales; el primero es la descomposición del metano en carbón e hidrogeno de acuerdo a la siguiente reacción:



El segundo paso esta dado por la reducción del Fe_3O_4 por el hidrogeno, el carbón y monóxido de carbono de acuerdo a las siguientes posibles reacciones:



Donde $[\text{O}]$ es el oxigeno de red presente en el Fe_3O_4

También se ha reportado que la cinética de reducción del metano con respecto a la del hidrogeno para el Fe_3O_4 es aproximadamente 4 ½ veces más lenta [43, 46] a temperaturas elevadas ($\approx 930^\circ\text{C}$). Como se mencionó con anterioridad, en la literatura se reporta que la cinética de reducción del Fe_3O_4 con el hidrogeno es de primer orden. Por lo tanto, se puede considerar también que en el caso del FeCZ, la reacción general implica la descomposición del metano en carbón e hidrogeno con la consecuente reducción del oxido metálico a partir del hidrogeno generado y la generación de óxidos de carbón (CO y CO_2) a provenientes del oxigeno de red, el cual es proporcionado por el Fe_3O_4 y fenómeno que es promovido por la presencia del CZ a partir de su alta movilidad de oxigeno. Estos resultados concuerdan con los datos de seguimiento de reacción al inicio de la reducción del FeCZ por el CH_4 , obtenidos en este laboratorio y reportados recientemente [5].

Por otro lado la Figura 4 muestra el cálculo del orden de reacción para las muestras que se promovieron con Ni como catalizador 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ. Para las dos muestras el

orden de reacción varía entre 0.98 y 1 con una buena correlación lineal. 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. Es de hacer notar que el orden de reacción para las muestras con Ni es más cercano a la unidad que con la muestras FeCZ.

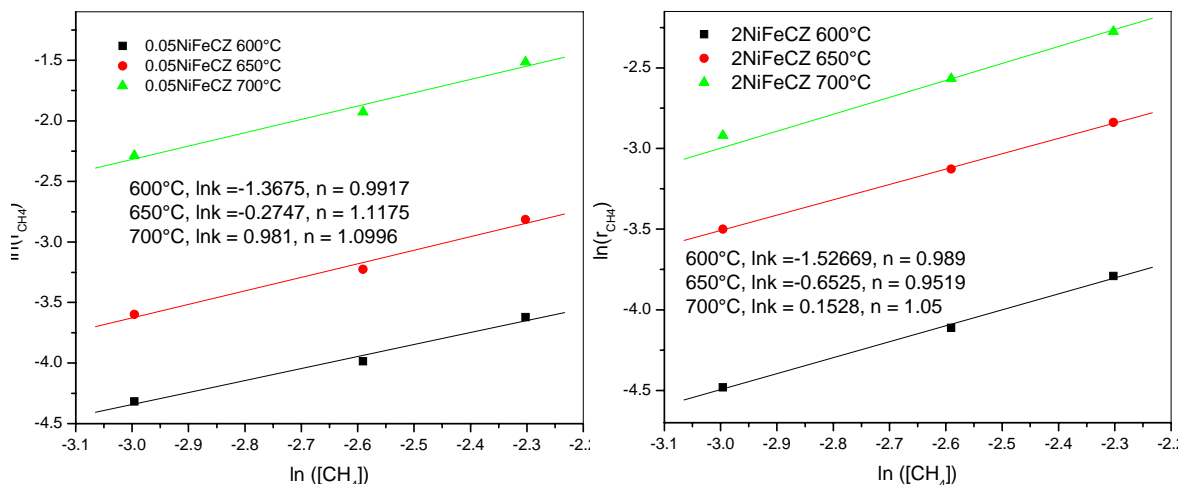


Figura 4. Cálculo del orden de reacción para el 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ

En la literatura se reporta que el Ni presenta actividad catalítica hacia la oxidación parcial del metano, tanto en soportes de CeO_2 como en ZrO_2 . Su efecto se traduce al incrementar la conversión del metano y promover la eliminación del carbón adsorbido sobre su superficie propiciando la formación de CO [39]. La superficie del Ni como catalizador específicamente se ha reportado que promueve la descomposición del CH_4 y tiene una acción selectiva hacia la formación de gas de síntesis [40, 41, 42]. Por lo tanto es de esperarse que el Ni provoque el incremento en la velocidad de reacción por su efecto catalítico, como puede apreciarse en los resultados de la Tabla 2, en donde la adición de Ni al FeCZ a 600°C (muestras 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ) genera un incremento en su velocidad de reacción de entre 1.3 a 2.5 veces.

3.5 Energía de Activación

Una vez determinados los valores de las constantes de reacción (k) y del orden de reacción se procede al cálculo de la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A_o e^{(EA/RT)} \quad (8)$$

La Figura 5 presenta la grafica de Arrhenius ($\ln k$ vs $1/T$) para los tres TDO (FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ).

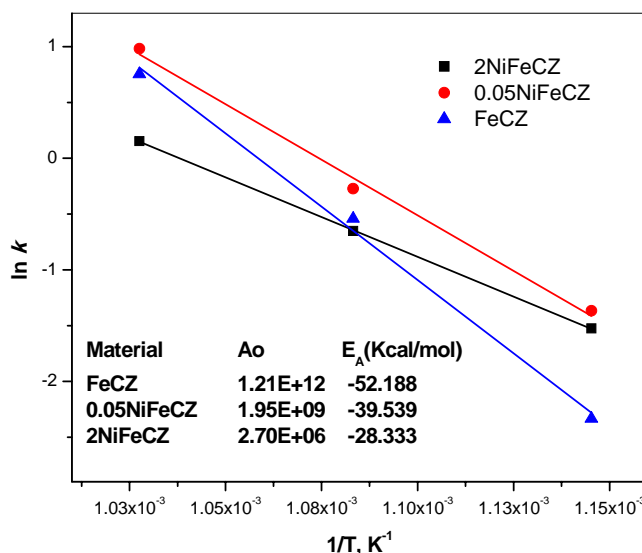


Figura 5. Energías de Activación para los TDO FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ

En esta Figura se puede observar que la mayor energía de activación la presenta el TDO FeCZ con 52.18 Kcal/mol. Es útil hacer la comparación con energías de activación reportadas en la literatura para óxidos metálicos similares. 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 [47], 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 [48]. Mientras que para el Fe_3O_4 su reducción con metano presenta un valor de $E_A = 52.7$ Kcal/mol en un rango de temperatura de 875-950°C [46], la cual es un valor muy cercano al que se encontró para el FeCZ. Este valor de la energía de activación del FeCZ es mayor al valor de la energía de activación aparente que por convención $E_a = 18-20$ Kcal/mol es característica de una reacción controlada por la reacción química superficial [49]. Por lo que se puede asumir que la cinética reducción de FeCZ es también controlada por este fenómeno. Es importante hacer mención que cuando el metano es el agente reductor a elevadas temperaturas, este tiende a generar depósitos de carbón en la superficie del mismo, el cual bloquea los poros del material y provoca una reducción sustancial en la cinética de reducción. Esto puede ser observado hacia la mitad de la reacción como lo señalan los recientes resultados de Sosa et al., [5]. Este fenómeno se ha

reportado que es sumamente severo a temperaturas mayores de 900°C [47]. Sin embargo, el presente estudio contempla temperaturas no mayores a los 700°C, por lo cual el problema de depositación de carbón no es significativo.

Los resultados de la Figura 5 permiten apreciar que la presencia del Ni como catalizador tiene un efecto positivo en la cinética de reacción ya que provoca una reducción de la energía de activación del 25% para el 0.05NiFeCZ y de 50% para el 2NiFeCZ con respecto al FeCZ, lo cual prueba el efecto catalítico del Ni en el FeCZ. Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos, las expresiones de cinética global para cada uno de los TDO se expresan de la siguiente manera:

$$-r_A[FeCz] = 1.21E + 12 \exp(-52.188 / RT) y_{CH_4} \quad (9)$$

$$-r_A[0.05NiFeCz] = 1.95E + 09 \exp(-39.539 / RT) y_{CH_4} \quad (10)$$

$$-r_A[2NiFeCz] = 2.70E + 06 \exp(-28.333 / RT) y_{CH_4} \quad (11)$$

4.- Conclusiones

La velocidad inicial de reacción se obtuvo mediante el cálculo de la pendiente de la señal del cambio de masa vs tiempo del TGA en la región lineal. Se presentó un fuerte efecto de la temperatura y la concentración de metano sobre la velocidad inicial de reacción. Los resultados indican un orden de reacción global de uno para los tres materiales (FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ). Las energías de activación para las muestras FeCZ, 0.05NiFeCZ y 2NiFeCZ fueron de 52.2, 39.5 y 28.3 Kcal/mol, respectivamente, las cuales reflejan la influencia catalítica del Ni sobre la cinética global de reacción del FeCZ. Estos valores de energías de activación aparente indican que la reacción es presumiblemente controlada por la reacción química superficial.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por los fondos proveídos para la realización de este trabajo bajo el proyecto SEP-CONACY No. 40356. Así como al Ing. Enrique Torres por su invaluable apoyo en la realización de las mediciones experimentales.

6.- Referencias

- [1] World Nuclear Association, Transport and the Hydrogen Economy, Available at <http://www.world-nuclear.org/info/inf70.html>, June (2010).
- [2] *Proceedings of the 2001 Hydrogen Program Review Meeting, U.S.*, DOE, Hydrogen Program, (2001). http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/annual_review2001.html,
- [3] T. S. Christensen, y I. I. Primdahl, *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, 73, 39 (1994).
- [4] A. López Ortiz, T. De los Ríos, J. Salinas Gutiérrez, D. Delgado Vigil, V. Collins-Martínez, *Hidrogeno, Introducción a la energía limpia*, Editorial UACM, 25 (2009).
- [5] M. I. Sosa Vázquez, M. D. Delgado Vigil, J. Salinas Gutiérrez, V. Collins Martínez A. López Ortiz, *J New Mater Electrochem Syst.*, 12, 029-034 (2009).
- [6] R. Sime, J. Kuehni, L. Dsouza, E. Elizondo, S. Biollaz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, 491 (2003).
- [7] J. Wolf, J. Yan, *Int J Energy Res*, 29, 739–53 (2005).
- [8] P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, V. Piccolo, *Int J Hydrogen Energy*, 33, 2233–45 (2008).
- [9] K. Otsuka, S. Takenaka, *J Jpn Petrol Inst*, 47, 6, 377 (2004).
- [10] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, *J. Catal.* 175, 152 (1998).
- [11] S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura, K. Otsuka, *J. Catal.*, 228, 66 (2004).
- [12] Q. Zafar, T. Mattisson, B. Gevert, *Energy Fuels* 20, 34–44 (2006).
- [13] K. E. Sedor, M. M. Hossain, H. I. de Lasa, *Chem Eng Sci.*, 63, 11, 2994–3007 (2008).
- [14] M. M. Hossain, K. E. Sedor, de Lasa, H. I. *Chem Eng Sci.*, 62, 5464–5472 (2007).
- [15] T. Mattisson, M. Johansson, M. Lyngfelt, *Energy & Fuel*, 17, 643–651 (2003).
- [16] T. Mattisson, M. Johansson, M. Lyngfelt, *Energy Fuel* 18, 628–637 (2004).
- [17] T. Mattisson, M. Johansson, M. Lyngfelt, *Fuel* 85, 736–747 (2006).
- [18] P. Cho, T. Mattisson, M. Lyngfelt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 968–977 (2006).
- [19] L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, J. Celaya, J. M. Palacios, J. Adanez, *Fuel* 86, 1036–1045 (2007).
- [20] A. Abad, T. Mattisson, M. Lyngfelt, A. Ryden, *Fuel* 85, 1174–1185 (2006).
- [21] A. Abad, J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L. de Diego, P. Gayan, J. Celaya, *Chem Eng Sci.*, 62, 533–549 (2007).
- [22] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Johansson, *Fuel* 86, 1021–1035 (2007).
- [23] M. Mohammad, M. Hossain, H. I. de Lasa, *Chem Eng Sci.*, 63 4433 – 4451 (2008).
- [24] A. Steinfeld, P. Kuhn, *Energy*, 18, 239–49 (1993).

- [25] V. Hacker, G. Faleschini, H. Fuchs, R. Fankhauser, G. Simader, M. Ghaemi, B. Spreitz, K. Friedrich, *J Power Sour*, 71, 226–30 (1998).
- [26] V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, K. Kordes, *J Power Sour*, 86, 531–5 (2000).
- [27] S. Takenaka, V.T.D. Son, and K. Otsuka, *Energy Fuels*, 18, 3, 820-829 (2004)
- [28] S. Takenaka, K. Nomura, N. Hanaizumi, and K. Otsuka, *Appl Catal A*, 282, 333-341 (2005).
- [29] K. S. Kang, C. H. Kim, W. C. Cho, K. K. Bae, S. W. Woo, and C.S. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 17, 4560-4568 (2008).
- [30] Z. Kang, L. Wang, *Adv. Mater.* 15, 521 (2003).
- [31] H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, and W. Huang, *Catal. Lett*, 125, 160-167 (2008).
- [32] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, *J Power Sourc.*, 192, 1, 224–229 (2009).
- [33] E. Aneggi, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today*, 114, 1, 40-47 (2006).
- [34] D. H. Lee, K. S. Cha, Y. S. Lee, K. S. Kang, C. S. Park, and Y. H. Kim, *Int J Hydrogen Energy*, 34, 3, 1417-1422 (2009).
- [35] V. Galvita, K. Sundmacher, *Appl Catal A*, 289, 2, 121-127 (2005).
- [36] T. Kodama, Y. Nakamuro, T. Mizuno, *J. Solar Energy Engineering, of the ASME*, 128, 1, 3-7 (2006)
- [37] N. Gokon, H. Murayama, J. Umeda, T. Hatamachi, T. Kodama, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3, 1208-1217 (2009).
- [38] H. Sobukawa, *R&D Rev. Toyota CDRL*, 37, 1 (2002).
- [39] D. Wen-Sheng, J. Ki-Won, R. Hyun-Seog, L. Zhong-Wen, P. Sang-Eon, *Catal Lett.*, 78, 1–4 (2002).
- [40] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, *J Power Sources*, 87, 28–38 (2000).
- [41] J. Dias, J. M. Assaf, *J Power Sources*, 137, 264–8 (2004).
- [42] S. Q. Chen, Y. Liu, *Int J Hydrogen Energy*, 34, 4735–46 (2009).
- [43] J. Bessières, A. Bessières, J. J. Heizmann, *Int J Hydrogen Energy*, 5, 6, 585-595 (1980).
- [44] J. A. Peña, E. Lorente, E. Romero, J. Herguido, *Catal. Today*, 116, 3, 439-444 (2006).
- [45] A. Bonalde, A. Henriquez, M. Manrique, *I.S.I.J. International*, 45, 9, 1255-1260 (2005).
- [46] D. Ghosh, A. Ghosh, *I.S.I.J Transactions* 26, 186-193, (1986).
- [47] R. Alizadeh, E. Jamshidi, H. Ale-Ebrahim, *Chem. Eng. Technol.*, 30, 8, 1123–1128 (2007).
- [48] H. Ale Ebrahim, E. Jamshidi, *Trans. Inst. Chem. Eng. A*, 79, 62 (2001).
- [49] G. F. Froment, K.B. Bischoff, *Chemical Reaction Analysis and Design*, 2nd Edn. Jhon Wiley & Sons, New York. (1990).