**Estudio Cinético y Modelación de la Absorción de CO2 por el Li4SiO4 para la Producción de Hidrógeno**

M. A. Escobedo Bretado2, Ma. A. González Lozano2, J. Salinas Gutiérrez1, V. Collins Martínez1, A. López Ortiz1,\*

1Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.,

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

2Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, Av. Veterinaria s/n, Circuito Universitario, Durango, Dgo., 34120, México.

\*Tel: 6144394815, Fax 6144394884, mail: [alejandro.lopez@cimav.edu.mx](mailto:alejandro.lopez@cimav.edu.mx)

ABSTRACT

El hidrógeno como vector energético puede ser obtenido de diversas fuentes renovables y limpias. Sin embargo, el proceso convencional para producir H2 a escala industrial (reformación catalítica) requiere de múltiples pasos hasta obtener H2 de alta pureza (98 %) que reducen la eficiencia del sistema. Ahora el esfuerzo para producir H2 en forma eficiente ha sido modificando el proceso convencional mediante la remoción de CO2 a alta temperatura ≥ 500 °C como en la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC, Integrated gasification combined cycle), reformación mejorada con absorción (SER, Sorption Enhanced Reforming) así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) ya que estos sistemas ofrecen varias ventajas sobre el proceso convencional como la captura de CO2 en un solo paso y que pueden ser alimentados con diversas fuentes de biocombustibles. Entre los absorbentes sólidos de CO2 que pueden ser utilizados a alta temperatura destaca el ortosilicato de litio (Li4SiO4) por su gran capacidad de captura y estabilidad térmica. Debido a estas características en este trabajo experimental el objetivo es estudiar y modelar la cinética de absorción de CO2 del Li4SiO4 en un rango de temperatura de 550 – 650 °C. Los resultados de velocidades iniciales de absorción de CO2 por el Li4SiO4 fueron consistentes con la dependencia de primer orden respecto a la concentración de CO2, la energía de activación aparente de la reacción sólido-gas (22.5 Kcal/mol) es aproximadamente igual a la energía de activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) lo cual sugiere que la resistencia por la reacción superficial determina la velocidad de reacción global.

Keywords: Estudio Cinético, Captura de CO2, Li4SiO4, Producción de Hidrógeno.

**1. Introducción**

El uso de hidrocarburos como fuerza motriz para el desarrollo tecnológico ha tenido un notablemente incremento a partir de la producción comercial de petróleo a mediados del siglo XIX. Sin embargo, este consumo ha emitido grandes cantidades de carbón a la atmósfera en forma de dióxido de carbono (CO2). Estudios recientes indican que el incremento en la concentración de este gas en la atmósfera está enlazado directamente al efecto invernadero antropogénico el cual provoca el cambio climático [1].

Actualmente se ha hecho énfasis en remover el CO2 del flujo de gas producido en los procesos para generar energía y fijarlos desde la fuente como en la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC, Integrated gasification combined cycle) [2], [3], [4], reformación mejorada con absorción (SER, Sorption Enhanced Reforming) [5], [6], [7], [8] así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) [9], [10], [11].

Estos procesos operan a temperaturas ≥ 600 °C por lo cual no es posible utilizar adsorbentes como la monoethanolamine debido a que estas aminas trabajan a temperatura ˂ 100 °C [12], [13], [14], [15], [16]. Por esta condición se requiere de un material capaz de remover CO2 a alta temperatura ≥ 500 °C, alta capacidad de absorción a baja presión parcial de CO2, adecuada cinética de absorción/regeneración, alta selectividad en presencia de vapor de agua, apropiada resistencia mecánica y estabilidad térmica durante ciclos de absorción-regeneración [17].

Entre los absorbentes sólidos que operan a temperatura ≥ 500 °C se encuentra el oxido de calcio (CaO) el cual demuestra alta capacidad de absorción. Sin embargo, su estabilidad térmica tras ciclos de absorción/regeneración se ve afectada drásticamente por efectos de sinterización, también se encuentran a base de calcio como la huntita (CaO\*2MgO) y dolomita (CaO\*MgO) los cuales contienen magnesio el cual le proporciona una mayor estabilidad térmica con el inconveniente de su elevada temperatura de regeneración ˃ 900 °C [18].

Entre los absorbente sintéticos se encuentra el Na2ZrO3que demuestra una rápida cinética de carbonatación y gran estabilidad térmica [19]. Mientras que a base de litio destaca el ortosilicato de litio (Li4SiO4) con una rápida cinética y alta capacidad de absorción de CO2 acompañado de una adecuada estabilidad térmica [20]. Debido a esta característica el objetivo de este trabajo es estudiar y modelar la cinética de absorción de CO2 del Li4SiO4 en un rango de temperatura de 550 – 650 °C, establecer los parámetros cinéticos como orden de reacción, constante de velocidad, energía de activación aparente, energía de activación intrínseca y establecer el paso determinante de la reacción (rate determining step).

**3. Sección Experimental**

3.1 Síntesis

El Li4SiO4 fue sintetizado por el método denominado “suspensión impregnada” [20], [21] a partir de una solución acuosa de LiNO3, obtenida por reacción entre Li2CO3 (Sigma Aldrich) y HNO3 al 65.5% (J.T. Baker) y la suspensión de SiO2 (Degussa) en una relación molar de LiNO3/SiO2 = 4:1. La muestra fue secada y posteriormente calcinada a 900 °C en un horno Thermolyne F-62730 por 4 horas bajo atmósfera de aire.

3.2 Captura de CO2 por el Li4SiO4

Para determinar la temperatura y concentración en donde evaluar la cinética de absorción de CO2 se genero una grafica de presión parcial de CO2 (PCO2) contra temperatura de la reacción química entre el CO2 y Li4SiO4 utilizando el software HSC Chemistry 7.1 [22] Figura 1.



Figura 1

Estos cálculos indican que para estudiar la cinética de carbonatación es necesario establecer las condiciones de presión parcial de CO2 por arriba de la línea de equilibrio, mientras que por debajo de la línea es posible regenerar el absorbente con la liberación de CO2. Por lo tanto se establecieron las siguientes condiciones para el estudio cinético, PCO2 = 0.5, 0.65, 0.8 y T = 550, 600, 650 °C.

Durante todas las pruebas en (TGA) se utilizo una mezcla de gases CO2/Ar de alta pureza para la evaluación de la cinética de carbonatación, aproximadamente 20 mg de muestra y una rampa de calentamiento de 15 °C/min, al finalizar la prueba se retira la atmósfera de CO2 y el reactor es enfriado.

3.3 Modelación de la absorción de CO2

El modelo utilizado para estudiar la reacción sólido – gas fue el modelo de núcleo decreciente ya que considera partículas con geometrías esféricas [20] y comprende los fenómenos que ocurren en la reacción de absorción de CO2 por el Li4SiO4 de acuerdo a la siguiente ecuación:

Li4SiO4(s) + CO2(g) = Li2CO3(s) + Li2SiO3(s) (1)

Este modelo proporciona ajustes aceptables al ser utilizado en reacciones de primer orden con respecto al reactivo gaseoso [23], [24]. De acuerdo a Ishida and Wen [25] el tiempo total para que una partícula reaccione completamente considera la suma de cada una de las resistencias individuales de acuerdo a la ecuación (2)

 (2)

Donde Sm, Sg, Sr and X están dados por:

 (3)

 (4)

 (5)

 (6)

la transferencia de masa a través de la película externa,

Donde los términos del lado derecho representan la resistencia por transferencia de masa a través de la película externa (*Sm*), resistencia por reacción química (*Sr*), resistencia por difusión a través del producto de reacción (*Sg*) y (X) la conversión fraccional.

Las variables *kmA* representan el coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre el ceno del gas y la superficie exterior sólida (cm3/s), *b* es el coeficiente estequiometrico de la reacción (1), *τ* es el espesor de la partícula (cm), *CAo* es la concentración inicial de gas (mol/cm3), *ε* es la porosidad de la partícula, ρs es la densidad molar del sólido (mol/cm3), *kg* es la constante de velocidad para la fase gas (cm3/s), *a* es el número de moles del gas (marcado como A) que reaccionan con un mol del sólido (marcado como S), *R*´ es el diámetro de la partícula (cm), *CSo* es la concentración inicial del sólido (mol), *D´eA* es coeficiente de difusión efectiva del gas (cm2/s), *Dg* es el coeficiente de difusión entre las capas de los granos (cm2/s), *r* es el radio de la partícula (cm) y *kS* es la constante de velocidad de la reacción para el sólido (cm3/s).

La ecuación (2) se ajusta a cada uno de los datos experimentales de conversión (X) contra el tiempo de reacción (t), usando la sección de optimización del software Origin ver. 8.0 [26]. Este software minimiza la diferencia entre valores experimentales de tiempo (t) a una conversión dada y calcula el valor de (t) por ajuste de los parámetros de Sr, Sg y Sm.

**4. Caracterización**

La fase cristalográfica de los materiales obtenidos fue determinada por difracción de rayos X (DRX) mediante un difractómetro Phillips XPERTMPD con Cu (Kα). El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachorome Inc. La morfología se estudió por difracción de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5800LV), mientras que para determinar el diámetro promedio de partícula se utilizó la técnica de dispersión cuasielástica de luz en un equipo marca Malvern Instruments modelo Masterziser 2000 y la cinética de carbonatación fue estudiada mediante análisis termográvimetrico utilizando un TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer.

**5. Resultados y discusión**

5.1 Difracción de rayos X (DRX)

El resultado de DRX muestra únicamente la fase cristalina Li4SiO4 Figura 2, este análisis indica que el método de síntesis utilizando es adecuado para obtener este material.



Figura 2. Fase cristalina de la muestra sintetizada Li4SiO4

5.2 Tamaño de partícula y Morfología

En la Figura 3 se pueden ver las micrografías de SEM a diferentes magnificaciones del absorbente de CO2 ortosilicato de litio en donde se pueden distinguir partículas con un tamaño aproximado de 15 μm, este resultado puede ser comparado con el análisis de distribución de tamaño de partícula presente en la Figura 4 el cual presenta partículas desde 4.6 hasta 49.2 μm obtenido la mayor parte con un promedio de 15.7 μm.



Figura 3. Micrografías SEM de la muestra sintetizada Li4SiO4



Figura 4. Distribución de tamaño de partícula del Li4SiO4

5.3 Área superficial (BET)

El área superficial del Li4SiO4 sintetizado resulto en 4.8 m2/g Figura 5, esto indica que el proceso de absorción de CO2 puede presentar importantes problemas de difusión de gas hacia el interior y exterior de las partículas durante la reacción sólido-gas.

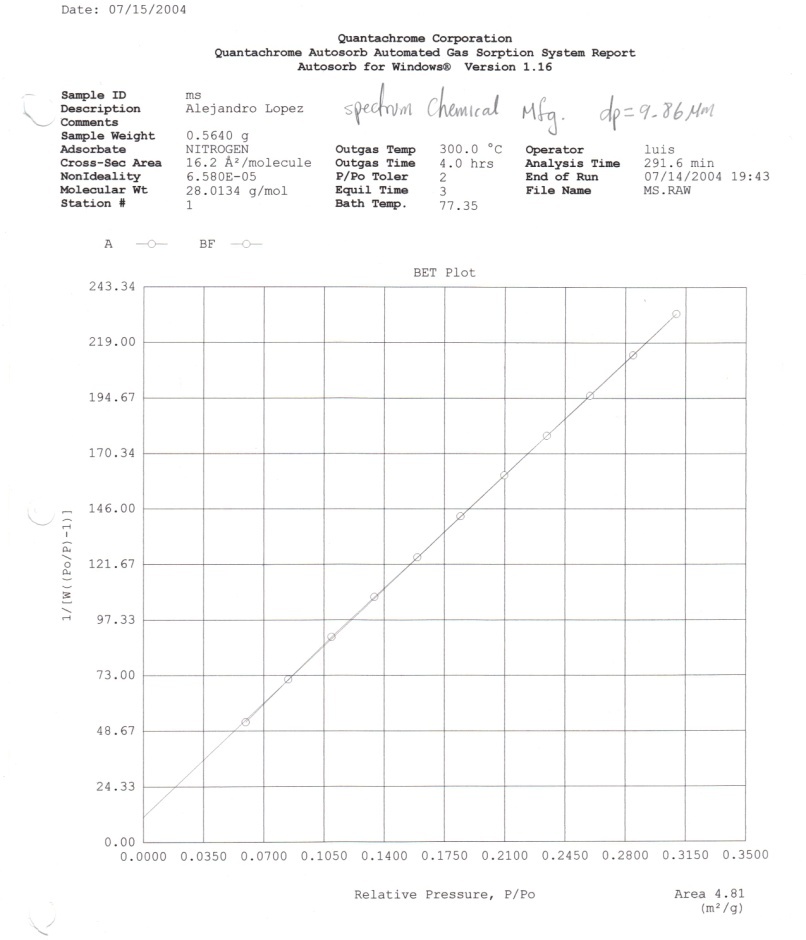


Figura 5. Área superficial BET de la muestra sintetizada Li4SiO4

5.4 Flujo de gas utilizado

Con el objetivo de disminuir al máximo las limitaciones por transferencia de masa externa durante el estudio cinético se realizaron pruebas de reacción utilizando un flujo volumétrico de 100, 150 y 200 cm3/min con una concentración al 80% CO2/Ar y una temperatura de 600 °C. Los resultados para el flujo de 150 y 200 cm3/min presentaron una velocidad de reacción muy parecidas, mientras que al utilizar el flujo de 100 cm3/min esta fue ligeramente menor. De acuerdo a Levenspiel [24] este comportamiento obedece a partículas esféricas de tamaño constante con núcleo que se encoge que presentan limitaciones por transferencia de masa externa. Sin embargo, el comportamiento lineal de la velocidad de reacción para flujos mayores a 150cm3/min durante las pruebas indica que el control de la difusión en la película gaseosa no contribuye significativamente y debido a esto se eligió un flujo de 150 cm3/min.

5.5 Efecto de temperatura

Los resultados obtenidos en TGA a diferentes temperaturas muestran la gran influencia que tiene la temperatura de 550 to 650 °C en la cinética de absorción de CO2 para la reacción (1) bajo una atmósfera al 80 % CO2/Ar y 150 ml/min Figura 6.



Figura 6. Efecto de la temperatura en la cinética de absorción de CO2

5.6 Efecto de la concentración de CO2

Para evaluar el efecto de la concentración de CO2 se realizaron pruebas utilizando un concentración de 50, 65 y 80 % CO2/Ar a una temperatura de 650 °C y un flujo de 150 cm3/min Los resultados indican que la concentración de CO2 ejerce un fuerte efecto en la velocidad de carbonatación del Li4SiO4 ya que ésta se incrementa significativamente con la concentración de gas Figura 7. Sin embargo, a medida que avanza la formación de carbonato de litio se pueden apreciar problemas de difusión del CO2 a través de la capa de Li2CO3 de acuerdo a la ley de Fick [24] ya que la velocidad de reacción disminuye.



Figura 7. Efecto de la concentración de CO2 en la cinética de absorción de CO2

5.7 Velocidad de reacción global

Los datos provenientes de un termograma de M/M0 contra el tiempo de reacción química son razonablemente lineales para un periodo de tiempo después de iniciar la reacción. En este periodo de tiempo el perfil de cambio de M/M0 *vs* t es lineal y la pendiente de esta línea recta es proporcional a la velocidad inicial de reacción la cual fue evaluada en cada prueba de absorción de CO2 Figura 8.



Figura 8. Método para el estudio de la velocidad de reacción

Para determinar el orden de reacción global se utilizo la siguiente expresión:

 (7)

Donde *k* es la constante de velocidad, *CA* es la concentración de CO2 en fracción mol y *n* es el orden de reacción con respecto a *CA* [24].

En la Figura 9 se presenta el logaritmo de la velocidad inicial contra el logaritmo de la concentración de CO2 donde la pendiente de la regresión lineal es igual al orden de reacción con respecto al CO2 para las temperaturas utilizadas (550, 600 y 650 °C).



Figura 9. Orden de reacción global

El rango en el que se encuentran los valores correspondientes al orden de reacción varía de 1.09 a 550 °C, 1.11 a 600 °C y 1.12 a 650 °C con un promedio de 1.1 para las tres temperaturas. Los coeficientes determinados por las regresiones lineales para cada temperatura fueron muy cercanos a uno confirmando una cinética global de primer orden con respecto al gas. La desviación de 0.1 en el orden de reacción encontrada puede deberse a la variación intrínseca experimental del sistema de reacción particularmente a valores pequeños de concentración de CO2.

La constante de velocidad *(k)* fue obtenida al graficar -*rA vs* % CO2 de la ecuación (7) para cada temperatura estudiada (Figura 10). Resultando una *(k)* de 8.5X10-5 (seg-1) para 550 °C, 1.8X10-4 para 600 y 3.3X10-4 para 650 °C. Los valores obtenidos de *(k)* confirman el fuerte efecto que presenta con la temperatura y se encuentra de acuerdo con los resultados de la Figura 5.



Figura 10. Constante de reacción global

La energía de activación aparente fue calculada a partir de la ecuación de Arrhenius, graficando 1/T *vs* ln k Figura 11. La pendiente resultante de la línea recta de esta grafica es igual a la energía de activación aparente o global de la reacción de absorción de CO2 para el Li4SiO4, resultando de 22.5 kcal/mol. Esta energía de activación es característica de la formación o destrucción de enlaces químicos, lo cual sugiere que posiblemente la reacción química este controlando el proceso de absorción ya que este valor es mayor a 20 kcal/mol [23].



Figura 11. Energía de activación aparente

De la pendiente de la grafica de Arrhenius la ecuación de velocidad (7) basada en las velocidades iniciales para la absorción de CO2 por el Li4SiO4 puede ser escrita como:

 (8)

Donde *rCO2* tiene unidades de (s-1), la energía de activación *EA* en (Kcal/mol), *yCO2* es la fracción mol, *R* = 1.987E-3 Kcal/mol\*K y *T* = K.

5.8 Modelación cinética

Para ajustar el modelo de núcleo decreciente se sustituyeron los siguientes resultados en la ecuación (2): (coeficiente estequiométrico b = 1 de la ecuación 1), ρs = 3.5 gmol/cm3 (densidad del Li4SiO4) y r = 0.0007 cm (radio promedio del tamaño de partícula equivalente del Li4SiO4).

Los resultados obtenidos de los ajustes mediante la ecuación (2) se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Valor de parámetros obtenidos *Sm, Sg* y *Sr* por optimización usando la ecuación (2)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Temp.  °C | [CO2]  (%) | *Sm* (s-1) | | *Sg* (s-1) | | *Sr* (s-1) | |
| Mejor  ajuste | *± Error* | Mejor  ajuste | *± Error*  *x10-3* | Mejor  ajuste | *± Error*  *x10-3* |
| 550 | 50 | 4.93 | 11.7 | 0.07 | 2.3 | 0.02 | 0.1 |
| 550 | 65 | 8.00 | 94.6 | 0.27 | 4.2 | 0.12 | 0.5 |
| 550 | 80 | 11.20 | 13.2 | 0.59 | 14.9 | 0.34 | 3 |
| 600 | 50 | 17.11 | 226.4 | 0.08 | 0.9 | 0.03 | 1.1 |
| 600 | 65 | 13.25 | 606.7 | 0.30 | 217.6 | 0.09 | 0.4 |
| 600 | 80 | 11.10 | 29.5 | 0.70 | 1.4 | 0.29 | 311.8 |
| 650 | 50 | 18.32 | 7.1 | 0.09 | 3.5 | 0.04 | 0.1 |
| 650 | 65 | 2107645 | 1365.9 | 0.38 | 2.8 | 0.13 | 46.5 |
| 650 | 80 | 15.82 | 123.4 | 0.80 | 61 | 0.46 | 268 |

Los parámetros con errores relativamente pequeños indican que la resistencia por difusión (*Sg*) como la resistencia por reacción química (*Sr*) juegan un rol muy importante en la determinación de la cinética, mientras que los parámetros con errores relativamente grande de (*Sm*), indican que los valores pueden variar en un amplio rango sin algún cambio significativo al final del ajuste [26]. Por lo tanto esos parámetros no contribuyen significativamente a la resistencia total de forma que la resistencia por transferencia de masa es mínima y puede ser excluida de la ecuación (2). Por ejemplo para el análisis de la muestra a 550 °C y presión parcial al 50 % de CO2 se tomaron los mejores valores de forma que la ecuación resultante puede ser expresada como:

 (9)

Donde la concentración CA está dada por la ley del gas ideal para cada prueba en unidades de mol/cm3.

Tabla 2. Valores calculados de *ks* y *Dg* por el modelado del trabajo experimental.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Temperature (°C) | [CO2] (%) | *ks* x 10-2 (cm3/mol\*s\*cm2) | *Dg*x 10-5 (cm2/s) |
| 550 | 50 | 5.58 | 1.86 |
| 600 | 50 | 6.54 | 2.31 |
| 650 | 50 | 9.78 | 2.76 |
| 550 | 65 | 18.21 | 5.28 |
| 600 | 65 | 15.54 | 6.48 |
| 650 | 65 | 23.57 | 8.78 |
| 550 | 80 | 40.86 | 9.28 |
| 600 | 80 | 39.33 | 12.24 |
| 650 | 80 | 66.36 | 14.85 |

La Figura 12 presenta la grafica de Arrhenius generada con los valores de las constantes de velocidad intrínseca tomados de la Tabla 2, estos resultados muestran una energía de activación de 26.9 kcal/mol la cual es aproximadamente igual a la energía de activación aparente 22.5 kcal/mol. Ambas energías están asociadas con la energía necesaria para promover una reacción química ≈ 20 kcal/mol mientras que energías de activación por debajo de este valor no representan un efecto significativo en la cinética de la reacción sólido gas [23].



Figura 12. Energía de activación intrínseca

La energía de activación difusional que se obtuvo al ajustar el modelo con los datos experimentales resulto en un valor de Ead = 8.1 kcal/mol Figura 13. Esta energía explica que para el proceso cinético de absorción de CO2 por el Li4SiO4 la resistencia por difusión no tiene un efecto significativo debido a que se encuentra por debajo de las 20 kcal/mol que indican un fuerte efecto de esta variable [23].



Figura 13. Energía de activación difusional

La Figura 14 muestra una comparación entre la curva de conversión contra el tiempo experimental y la predicción del modelo para la prueba a 550 °C y presión parcial al 50 % de CO2 utilizando la ecuación (9).



Figura 14. Comparación del modelo con los resultados experimentales

En la Figura 14 se puede observar que el grado de predicción es bastante alto entre los valores experimentales y el modelo obtenido lo cual confirma que el modelo seleccionado (núcleo decreciente) representa de forma adecuada a los fenómenos que toman lugar en la absorción de CO2 por el Li4SiO4.

**6. Conclusiones**

Las velocidades iníciales estimadas de los termográmas de absorción de CO2 por el Li4SiO4 fueron consistentes con la dependencia de primer orden respecto a la concentración de CO2. La solución aproximada del modelo de núcleo decreciente describe satisfactoriamente el comportamiento de absorción de CO2 por el Li4SiO4. Del ajuste del modelo se encuentra que la resistencia por transferencia de masa a través de la capa de frontera es despreciable. La dependencia de Sr y Sg con respecto a la concentración del CO2 es de primer orden y con respecto a la temperatura es función de Arrhenius. El valor de la Energía de Activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) es aproximadamente igual al de la energía de activación aparente (22.5 Kcal/mol) y Energía de activación difusional (8.1 Kcal/mol) confirman que la reacción química es la que determina la velocidad de la reacción global (rate determining step) solo con una pequeña contribución del proceso difusional en un rango de temperatura de 550 – 650 °C.

**5. Agradecimientos**

Los apoyos financieros al trabajo reportado pueden ser agradecidos en esta sección.

**Nomenclatura**

*b* coeficiente estequiometrico de la reacción (1)

*CAo* concentración inicial de reactivo gaseoso, mol/cm3

*CSo* concentración inicial del reactivo sólido, mol

*D´eA* coeficiente de difusión efectiva del gas cm2/s

*Dg* coeficiente de difusión entre las capas de los granos, cm2/s

*Ead* Energía de activación difusional, Kcal/mol

*Ea* Energía de activación para la reacción superficial, Kcal/mol

*k* Constante de velocidad de reacción, cm3/s

*kmA* coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre el ceno del gas y la superficie exterior sólida, cm3/s

*ks* Constante de velocidad de reacción para el sólido, cm3/s

*M* Masa de reactive sólido, mg

*M/Mo* Relación de masa durante la reacción (adimensional)

*Mf* Masa final de reactive sólido, mg

*Mo* Masa inicial de reactive sólido, mg

*n* Exponente que describe el orden de reacción

*R* Constante de los gases ideales, Kcal/mol K

*r* Radio transciente de partícula, cm

*R´* Diámetro promedio de partícula, cm

*rA* Velocidad de reacción inicial (s-1)

*Sg* Resistencia de difusión a través de la capa de reacción, s-1

*Sm* Resistencia por transferencia de masa externa, s-1

*Sr* Resistencia por reacción química, s-1

*T* Temperatura absoluta, K

*t* Tiempo de reacción, s

*X* Conversión fraccional del reactive sólido, adimensional

*yCO2*Fracción mol de CO2

Símbolos Griegos

ρs Densidad molar del sólido, mol/cm3

ε Porosidad (adimensional)

τ Espesor de la partícula, cm

**6. Referencias**

[1] D. Aaron and C. Tsouris, Sep. Purif. Rev., 40, 321 (2005).

[2] Hoffmann, Bettina Susanne, Szklo, Alexandre, Appl. Energy, 88, 3917 (2011).

[3] Christian Kunze, Karsten Riedl, Hartmut Spliethoff, Energy 36, 1480 (2011).

[4] C.C. Cormos, A. Padurean, P.S. Agachi, Energy Procedia, 4, 1861 (2011).

[5] Magnus Rydén, Pedro Ramos, Fuel Process. Technol., 96, 27 (2012).

[6] Zhongxiang Chen, Friedrick Po, John R Grace, C Jim Lim, Said Elnashaie, Andrés Mahecha-Botero, Mohammad Rakib, Yoshinori Shirasaki, Isamu Yasuda, Chem. Eng. Sci., 63, 170 (2008).

[7] D.P. Harrison, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 6488 (2008).

[8] Bjørnar Arstad, Joanna Prostak, Richard Blom, Chem. Eng. J., 189, 413 (2012).

[9] Y.D. Wang, Y. Huang, D. McIlveen-Wright, N. Hewitt, P. Eames, S. Rezvani, J. McMullan, Fuel, 85, 2133 (2006).

[10] Gabriele Discepoli, Giovanni Cinti, Umberto Desideri, Daniele Penchini, Stefania Proietti, Int. J. Greenhouse Gas Control, 9, 372 (2012).

[11] S. Campanari, P. Chiesa, G. Manzolini, International Journal of Greenhouse Gas Technology, 4, 441 (2010).

[12] Hari Prasad Mangalapally and Hans Hasse, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1216 (2011).

[13] Levente L. Simon, Yannick Elias, Graeme Puxty, Yuli Artanto, Konrad Hungerbuhler, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1684 (2011).

[14] Patricia Moresa, Nicolas Scennaa, Sergio Mussati, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1587 (2011).

[15] Teeradet Supap, Raphael Idem, Paitoon Tontiwachwuthikul, Chintana Saiwan, Int. J. Greenhouse Gas Control, 3, 133 (2009).

[16] Jochen Oexmann, Christian Hensel, Alfons Kather, Int. J. Greenhouse Gas Control, 2, 539 (2008).

[17] M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, Fuel, 99,154 (2012).

[18] Laura O. Gamboa Hernández, Daniel Lardizábal Gutiérrez, Virginia Collins-Martínez and Alejandro López Ortiz, J. New Mat. Electrochem. Systems, 11, 137 (2008).

[19] A. López, N. G. Perez, A. Reyes, D. Lardizábal. Sep. Sci. Technol., 39, 3559 (2004).

[20] M. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez and A. López Ortiz, Catal. Today, 107, 863 (2005).

[21] C.C. Chang et al., Mater. Des., 22, 617 (2001).

[22] Roine HSC Chemistry®, v7.0, 2010, “Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Data base”.

[23] Froment and Bischoff, Chemical Reaction Analisys and Design, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1990).

[24] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1999).

[25] M. Ishida and C. Y. Wen, (1968), AIChE J., 14, 311 (1968).

[26] OriginLab®, v8.0, OriginLab Corporation, Copyright© (2007).