



REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA  
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
LABORATORIO DE CINÉTICA Y CATALISIS



*Seminario II*

# Estudio de la reacción de Reformado de Metano en presencia de catalizadores heterogéneos tipo Perovskitas

Estudiante: Br. Maryuri Guerrero R.  
Tutor: Dr. Claudio A. Lugo G.  
Co-Tutor: -----

Mérida, Venezuela  
**JUNIO 2023**



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se lo agradezco a Dios y al Universo por darme la oportunidad de explorar el maravilloso mundo de la ciencia y agradecer de manera especial al Dr. Claudio Lugo quien es mi tutor académico que no sólo me formó como profesional sino como mejor persona. A la licenciada Marilia Guillén por su colaboración y formación en el trabajo de grado, a la licenciada Johanna Peña por sus correcciones y su colaboración. Al laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la ULA ya que todas las investigaciones se realizaron en este lugar. Al laboratorio de rayos X, de la Universidad Industrial de Santander, por prestarnos el apoyo en el estudio cristalográfico de las muestras sólidas. Se agradece a la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes por el apoyo siempre brindado.

Se agradece a todas aquellas personas que directamente o indirectamente contribuyeron en este trabajo de investigación como mi amigo incondicional Rene Daniel Enríquez por apoyarme en todas las formas posibles; a mi amiga Adriana Rondón, amiga de estudio y de la vida y, mis compañeros de laboratorio Eliel Petit, Carla Fereira y Rubén Torres y a la profesora Patricia por su apoyo siempre. A mi hermana Norelyz Guerrero y mi sobrino Yeibber Rojas espero ser su inspiración. Gracias

Por último, un agradecimiento profundo a mi madre Bárbara por siempre apoyarme y por supuesto, a mi papá Rafael que, aunque ya está en el cielo, es un ángel que siempre me cuida y sé que está orgulloso de mí. Este trabajo se lo dedico en especial a ustedes dos, los amos infinitamente.



## Índice General

|  |           |
|--|-----------|
| AGRADECIMIENTOS.....   | 3         |
| Índice General.....  | 4         |
| Índice de Figuras .....                                      | 7         |
| Índice de Tablas.....  | 9         |
| Introducción.....  | 10        |
| <b>Capítulo 1. Marco Teórico.....</b>                        | <b>14</b> |
| 1.-Catálisis.....  | 14        |
| 1.1.- Etapas de la Catálisis Heterogénea.....                | 14        |
| 1.1.2.- Desactivación de catalizadores heterogéneos .....    | 15        |
| 1.2.- Catálisis Ambiental .....                              | 16        |
| 1.3.- El Efecto Invernadero.....                             | 17        |
| 1.3.1.- Gases de Efecto Invernadero.....                     | 18        |
| 1.4.- Gas de Síntesis (Syngas) .....                         | 18        |
| 1.5.- Reformado de Metano.....                               | 20        |
| 1.5.1.- Reformado con vapor de agua o húmedo, RVA .....      | 20        |
| 1.5.2.- Oxidación Parcial del metano, OPM.....               | 21        |
| 1.5.3.- Reformado seco de Metano, RSM .....                  | 21        |
| 1.6.- Óxidos Mixtos, OM .....                                | 23        |
| 1.6.1.- Óxidos Mixtos tipo Perovskitas .....                 | 23        |
| 1.6.2.- Síntesis de Perovskitas .....                        | 24        |
| 1.6.2.1.- Síntesis por Combustión, SC.....                   | 25        |
| 1.6.2.1.1.- Síntesis por Combustión en Solución, SCS .....   | 25        |
| <b>Capítulo 2. Antecedentes, Hipótesis y Objetivos .....</b> | <b>27</b> |
| 2.1- Antecedentes .....                                      | 27        |
| 2.1.1.- Síntesis de Perovskitas .....                        | 27        |
| 2.1.2.- Aplicación catalítica en el RSM.....                 | 29        |
| 2.2.- Hipótesis.....   | 31        |
| 2.3.1.- Objetivo General .....                               | 31        |
| 2.3.2.- Objetivos Específicos.....                           | 31        |
| 2.4.- Cronograma de Actividades .....                        | 32        |



|  |    |
|--|----|
| <b>Capítulo 3. Metodología y Caracterización</b> .....                         | 34 |
| 3.1.- Metodología .....  | 34 |
| 3.1.1.- Síntesis por Combustión en Solución, SCS .....                         | 34 |
| 3.1.2.- Esquema de Trabajo .....   | 35 |
| 3.2.- Caracterización.....   | 37 |
| 3.2.1.- Técnicas de Caracterización.....                                       | 37 |
| 3.2.1.- Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR .....      | 37 |
| 3.2.2.- Difracción de rayos X, DRX.....  | 39 |
| 3.2.3.- Cromatografía de Gases .....   | 41 |
| 3.2.3.1.- Sistema de Reacción.....   | 42 |
| <b>Capítulo 4. Resultados y Discusiones</b> .....                              | 46 |
| 4.1.- Cálculos Teóricos.....   | 46 |
| 4.1.1.- Síntesis de las Perovskitas.....                                       | 46 |
| 4.2.- Análisis Estructural .....   | 47 |
| 4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja, FTIR.....                                   | 47 |
| 4.3.- Difracción de Rayos X, DRX.....  | 50 |
| 4.3.1.- Identificación de la Fase Cristalina .....                             | 50 |
| 4.3.2.- Cálculo del Tamaño del Dominio Cristalino (Ec. de Scherrer) .....      | 51 |
| 4.4.- Test Catalítico .....  | 53 |
| 4.4.1.- Test Catalítico para RSM .....   | 53 |
| 4.4.1.1.- Balance de masas .....   | 53 |
| 4.4.1.2.- Velocidad de la Reacción.....  | 53 |
| 4.4.1.3.- Calibración del Sistema de Reacción .....                            | 56 |
| 4.4.1.4.- Calibración de los parámetros de reacción.....                       | 58 |
| 4.4.1.5.- Procedimiento Experimental .....                                     | 59 |
| 4.4.1.6.- Test de Reformado seco de Metano .....                               | 60 |
| 4.4.1.7.- Test Catalítico promedio .....                                       | 63 |
| 4.4.1.7.1.- Conversión PROMEDIO de Metano .....                                | 63 |
| 4.4.1.7.2.- Conversión PROMEDIO de Dióxido de Carbono .....                    | 64 |
| 4.4.1.7.3.- Relación PROMEDIO H <sub>2</sub> /CO.....                          | 65 |
| 4.4.1.7.4.- Selectividad PROMEDIO a Gas de Síntesis (H <sub>2</sub> +CO) ..... | 66 |
| <b>Conclusiones</b> .....  | 67 |



|   |    |
|---|----|
| Recomendaciones .....   | 69 |
| Anexos .....  | 71 |
| Anexo 1. Cálculos estequiométricos de la composición de las Perovskitas.....                            | 71 |
| Anexo 2. Datos de los Patrones de Difracción de las Perovskitas $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Ni_xFe_{1-x}O_3$ ..... | 72 |
| Anexo 3. Datos de Conversión para RSM de Perovskitas $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Ni_xFe_{1-x}O_3$ a 700 °C....     | 73 |
| Anexo 4. Datos Promedios de Conversión de Perovskitas $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Ni_xFe_{1-x}O_3$ a 700 °C...     | 78 |
| Referencias Bibliográficas.....   | 79 |

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Etapas de la Catálisis Heterogénea. ....  | 15 |
| Figura 2. Descripción esquemática del Efecto Invernadero. ....  | 17 |
| Figura 3. Diversos tipos de gases de Efecto Invernadero. ....   | 18 |
| Figura 4. Procesos industriales aplicados al gas de síntesis ( <i>Syngas</i> ). ....  | 19 |
| Figura 5. Estructura cristalina de un óxido mixto tipo Perovskita. ....   | 24 |
| Figura 6. Reacción autosostenida para SCS de un óxido Perovskita, al inicio y al final del proceso (antes de macerar el material sintetizado). ....   | 25 |
| Figura 7. Diferentes tipos de modos vibraciones moleculares. ....   | 38 |
| Figura 8. Espectrofotómetro FT-IR, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier, Laboratorio de Cinética y Catálisis de la ULA. ....   | 39 |
| Figura 9. Interferencia constructiva del fenómeno de la DRX (según la Ley de Bragg). ....   | 40 |
| Figura 10. Difractómetro Bruker D8 Advance, Perteneciente al Laboratorio de rayos X, universidad industrial de Santander. ....  | 41 |
| Figura 11. Esquema del sistema de reacción para el estudio catalítico del RSM con Perovskitas como catalizadores heterogéneos. ....   | 42 |
| Figura 12. Sistema de reacción para el RSM y Cromatógrafo de Gases <i>Hewlett Packard, HP 6890 series GC System</i> , ubicados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA. ....   | 44 |
| Figura 13. Espectros infrarrojos (en KBr) de los óxidos tipo Perovskita sintetizados. ....  | 47 |
| Figura 14. Patrones de difracción de los óxidos sintetizados. (a) NiFe-MG-2; (b) NiFe-MG-3; (c) NiFe-MG-4; (d) Ficha: 01-088-0638 ( $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ ). ....  | 50 |
| Figura 15. Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito. ....   | 52 |
| Figura 16. Curva de calibrado para los gases involucrados en la reacción de RSM (reactivos $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ , y productos $\text{CO} / \text{H}_2$ ). ....   | 57 |
| Figura 17. Ciclo térmico de análisis en la reacción de Reformado seco de Metano. ....   | 60 |
| Figura 18. Conversiones de $\text{CH}_4$ y $\text{CO}_2$ , Selectividad de Syngas y relación $\text{H}_2/\text{CO}$ , para las Perovskitas tipo $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a $700^\circ\text{C}$ . .... | 62 |
| Figura 19. Conversiones promedio de metano, para las Perovskitas de la serie $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a $700^\circ\text{C}$ . ....  | 64 |
| Figura 20. Conversiones promedio de $\text{CO}_2$ , para las Perovskitas de la serie $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a $700^\circ\text{C}$ . ....  | 64 |
| Figura 21. Relaciones promedio de $\text{H}_2/\text{CO}$ , para las Perovskitas de la serie $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a $700^\circ\text{C}$ . ....   | 65 |



Figura 22. Selectividad a gas de síntesis, para las Perovskitas de la serie  $Ba_{0.3}Sr_{0.7}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  a 700 °C. .... 66

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



## Índice de Tablas

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1. Tipos de procesos para obtención de <i>Syngas</i> a partir del reformado de metano....   | 20 |
| Tabla 2. Sales de los precursores metálicos empleados en la síntesis de Perovskitas.....  | 34 |
| Tabla 3. Proporciones de los metales en los sólidos preparados.....   | 36 |
| Tabla 4. Masa de los precursores metálicos y la Glicina.....  | 36 |
| Tabla 5. Óxidos mixtos sintetizados por SCS, vía microondas, con Glicina.....   | 46 |
| Tabla 6. Asignación de las bandas del infrarrojo de los óxidos mixtos tipo Perovskitas....  | 48 |
| Tabla 7. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino.<br>.....  | 52 |
| Tabla 8. Transformación de las unidades de la <i>VE</i> para el metano.....   | 56 |
| Tabla 9. Parámetros de la Calibración de los distintos gases de la reacción de RSM.....   | 58 |
| Tabla 10. Respuesta del TCD respecto al CO, para todos los gases del RSM.....   | 58 |
| Tabla 11. Condiciones reales del análisis, obtenidas por trabajo experimental.....  | 59 |
| Tabla 12. Data de los cálculos estequiométricos del PM de la Perovskita deseada.....  | 71 |
| Tabla 13. Data de los cálculos estequiométricos de la masa de los precursores metálicos..   | 71 |
| Tabla 14. Data DRX para la Perovskita $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ . Código: NiFe-MG-2.....                                   | 72 |
| Tabla 15. Data DRX para la Perovskita $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ . Código: NiFe-MG-3.....                                   | 72 |
| Tabla 16. Data DRX para la Perovskita $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ . Código: NiFe-MG-4.....                                   | 72 |
| Tabla 17. Data para la Conversiones de Metano, $\text{CO}_2$ , Selectividad a <i>Syngas</i> y relación $\text{H}_2/\text{CO}$ , con la Perovskita Fe-MG-1 a 700 °C.....   | 73 |
| Tabla 18. Data para la Conversiones de Metano, $\text{CO}_2$ , Selectividad a <i>Syngas</i> y relación $\text{H}_2/\text{CO}$ , con la Perovskita NiFe-MG-2 a 700 °C..... | 74 |
| Tabla 19. Data para la Conversiones de Metano, $\text{CO}_2$ , Selectividad a <i>Syngas</i> y relación $\text{H}_2/\text{CO}$ , con la Perovskita NiFe-MG-3 a 700 °C..... | 75 |
| Tabla 20. Data para la Conversiones de Metano, $\text{CO}_2$ , Selectividad a <i>Syngas</i> y relación $\text{H}_2/\text{CO}$ , con la Perovskita NiFe-MG-4 a 700 °C..... | 76 |
| Tabla 21. Data para la Conversiones de Metano, $\text{CO}_2$ , Selectividad a <i>Syngas</i> y relación $\text{H}_2/\text{CO}$ , con la Perovskita Ni-MG-5 a 700 °C.....   | 77 |
| Tabla 22. Datos Promedios obtenidos en la reacción de RSM a 700 °C.....   | 78 |





## Resumen

Desde mediados del siglo XVIII con la revolución industrial hay un incremento en la temperatura del medio ambiente esto se atribuye a actividades humanas como la extracción de gas natural y la explotación petrolera generando cambios climáticos y problemas de salud. Mediante la catálisis ambiental se busca una ruta para minimizar estos cambios climáticos y una de esas rutas es mediante la catálisis heterogénea probando posibles catalizadores tipo Perovskitas a través del reformado seco de metano ya que esta técnica permite usar gas de efecto invernadero como  $\text{CH}_4$  Y  $\text{CO}_2$  transformándolo en gas menos toxico como  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  usando temperaturas superiores a  $700^\circ\text{C}$ .

En esta investigación se sintetizaron 5 óxidos tipo Perovskitas ( $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ) A través de la síntesis por Combustion en solución con glicina como combustible por ignición vía microondas. Para luego realizar la caracterización mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos x (DRX) y determinar la actividad catalítica a través del reformado seco de metano.

El estudio arrojo como resultados que la presencia de ambos metales (Ni-Fe) tiene efecto sinérgicos en la Perovskita lo cual genera un resultado positivo en la conversión de metano. Para todos los sólidos se estudió la resistencia térmica a lo largo del análisis concluyendo que de la serie de los 5 solidos el de mejor conversión es el sólido número 3 ( $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ) con una conversión de 87.54 % de  $\text{CH}_4$  a  $700^\circ\text{C}$ .

www.bdigital.ula.ve



## Introducción

A través de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII la humanidad ha experimentado una profunda transformación en lo económico, lo social, lo cultural y en lo tecnológico, provocando un cambio respecto del número, tipo y distribución de especies vivas presentes; esto debido a la forma como se han explotado los recursos naturales, la contaminación de la atmósfera, de mares y océanos, además del arado indiscriminado de los suelos, contribuyendo con el deterioro progresivo del planeta Tierra [1,2].

El estudio de los óxidos mixtos para su aplicación como catalizadores heterogéneos en procesos industriales, está en auge por tener grandes ventajas respecto de otro tipo de catalizadores, por ejemplo, un menor gasto energético y un efecto menos nocivo sobre el ambiente. Aprovechando las propiedades cristalográficas (que posee la relación superficie/volumen) y las electrónicas de estos óxidos en la catálisis, se han desarrollado diferentes métodos de preparación como la síntesis por combustión en solución SCS, debido a que es una metodología rápida que no requiere de equipos de gran costo y se realiza partiendo de la sal del precursor metálico [3]. Los óxidos mixtos tipo Perovskitas y Espinelas presentan propiedades y características ideales para que puedan ser empleados como catalizadores en procesos heterogéneos como el reformado de metano, debido al tamaño nanométrico de sus partículas y a sus propiedades únicas respecto del mismo material a escala másica; además, favorecen la formación de gas de síntesis minimizando la formación de coque, una de las fuentes de envenenamiento de los sitios activos del catalizador [4].

Una parte de la producción del gas de síntesis se destina a la generación de electricidad, principalmente a través de la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC), a pesar de que se puede obtener de casi cualquier fuente rica en carbono, como el petróleo, el carbón, la biomasa o de residuos orgánicos, el gas natural es la principal fuente para la formación de esta mezcla. A pesar de la gran cantidad de materia prima existente, el reformado de metano es un proceso mediante el cual se puede obtener el gas de síntesis [5].

La materia prima (gas natural) no es más que una mezcla de varios gases, donde el metano se encuentra en mayor cantidad, entre 75 % y 95 % del volumen total de la mezcla; el resto de los componentes son etano, propano, butano, nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de



hidrógeno, helio y argón [6]. La composición promedio del gas natural venezolano es de 82 % metano ( $\text{CH}_4$ ), 10 % de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 3.7 % de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y 0.2 % de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). El producto final entregado y usado es el metano, así como una pequeña fracción de etano. En la actualidad Venezuela tiene la octava reserva mundial de gas natural ( $5.52 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ) y gran parte se encuentra asociada directa e indirectamente al petróleo. Gran parte de este gas (metano) se quema en mechurrios y se suelta a la atmósfera, causando pérdidas económicas a la nación, además del impacto negativo al medio ambiente [7].

Los catalizadores soportados a base de metales de transición en los que se encuentra una fase activa (óxido metálico o metal) tienen la capacidad de poseer una fase dispersa sobre un soporte de alta área superficial que le brinda al catalizador mayor actividad y estabilidad. Los metales, los óxidos metálicos, los sulfuros metálicos, los complejos organometálicos y las enzimas pueden soportarse sobre sólidos inorgánicos como óxidos metálicos, zeolitas (aluminosilicatos) o arcillas. En estos catalizadores, la fase activa se presenta como cristalitas del orden nanométrico ( $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$ ), además, existe una gran variedad de catalizadores a base de óxidos metálicos en diversos procesos comerciales [8].

En este trabajo se espera que ciertos óxidos mixtos tipo Perovskitas preparadas a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS), generen resultados interesantes cuando se empleen como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano, RSM. Los sólidos serán caracterizados con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR y difracción de rayos X, DRX. El test catalítico se estudiará acoplando un cromatógrafo de gases (CGases) al sistema de reacción, teniendo especial cuidado en las especificaciones del detector y las columnas cromatográficas.



**CAPÍTULO 1**  
***MARCO TEÓRICO***



## Capítulo 1. Marco Teórico

### 1.-Catálisis

La catálisis es el proceso mediante el cual un catalizador sin ser modificado o consumido durante el proceso, cambia la velocidad de la reacción química, incrementado la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio. Desde el punto de vista químico, involucra procesos cíclicos donde en el sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y algunos productos intermedios, desprendiendo los productos y restaurando el sitio activo original [9]. Existen diferentes tipos de catálisis como 1) la catálisis homogénea, donde los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase por lo general líquida, 2) la catálisis enzimática que utiliza catalizadores biológicos que pueden aumentar la velocidad de las reacciones químicas por factores que van desde  $10^6$  a  $10^{18}$  veces con alta especificidad 3) la catálisis heterogénea donde los reactivos y el catalizador están en diferentes fases, por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos [10]. Este último tipo de catálisis es de gran importancia en la industria química y en la síntesis de nuevos compuestos químicos.

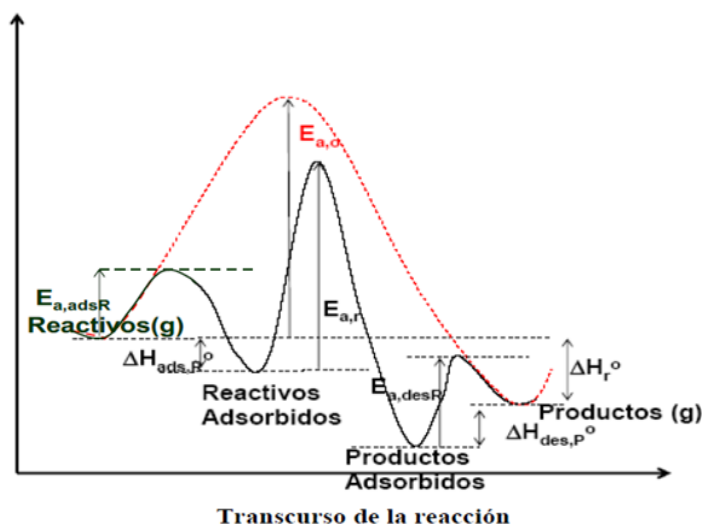
#### 1.1.- Etapas de la Catálisis Heterogénea

Para que se origine un proceso catalítico heterogéneo es necesario que se den las siguientes etapas [11],

1. Difusión de las moléculas de reactivos hasta la superficie del solido
2. Quimiadsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie
3. Reacción química sobre la superficie
4. Desorción de los productos de la superficie
5. Difusión de los productos hacia la fase más fluida



Todos estos procesos se pueden observar en la figura 1 donde las etapas 1y 5 son de transferencia de materia hacia el grado del catalizador (difusión externa), las etapas 2,3 y 4 son fenómenos fisicoquímicos que constituyen la transformación química [11].



**Figura 1.** Etapas de la Catálisis Heterogénea.

Fuente: [https://www.uv.es/tunon/OFIII/Nuevo\\_Tema\\_5.pdf](https://www.uv.es/tunon/OFIII/Nuevo_Tema_5.pdf)

### 1.1.2.- Desactivación de catalizadores heterogéneos

La estabilidad de los sólidos utilizados como catalizadores está relacionada directamente a la tendencia de éstos a sufrir desactivación. En varios procesos químicos más de un mecanismo de desactivación limita la vida útil del catalizador, generando periodos de operación que van desde minutos a años; por tanto, existe un gran interés en incrementar la vida útil del catalizador [12].

Existen cuatro causas que provocan la desactivación de los catalizadores:

1. Envenenamiento
2. Ensuciamiento
3. Degradación térmica y sinterización
4. Degradación química



## 1.2.- Catálisis Ambiental

La catálisis ambiental es la tecnología catalítica que permite la reducción de emisiones de compuesto que no son aceptables ambientalmente y busca aportar soluciones a problemas relacionados con el control de emisiones de contaminantes como NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, compuestos de azufre, organoclorados y compuestos orgánicos volátiles [13]. La contaminación involucra todos los cambios indeseables en característica física, química o biológica del aire, agua o de la tierra, perjudiciales para el hombre, para otros seres vivos, provenientes de procesos industriales.

Existen varios tipos de contaminación [14].

### 1.- Contaminación del agua

Es la gran causante de la pérdida del hábitat de muchos seres vivos, tiene tres clasificaciones; químicos, biológicos y físicos.

#### 1.1.- Contaminantes Químicos del agua

Relacionada con la elaboración de productos sintéticos a través de procesos químicos que afectan al ecosistema incluyendo vegetales, animales y seres vivos. Interviniendo en procesos de degradación biológica.

#### 1.2.- Contaminantes Físicos del agua

Este tipo de contaminación se debe especialmente a los residuos y desperdicios que arroja el hombre al agua, como metales, plásticos y demás desechos que contribuyen al deterioro del ecosistema.

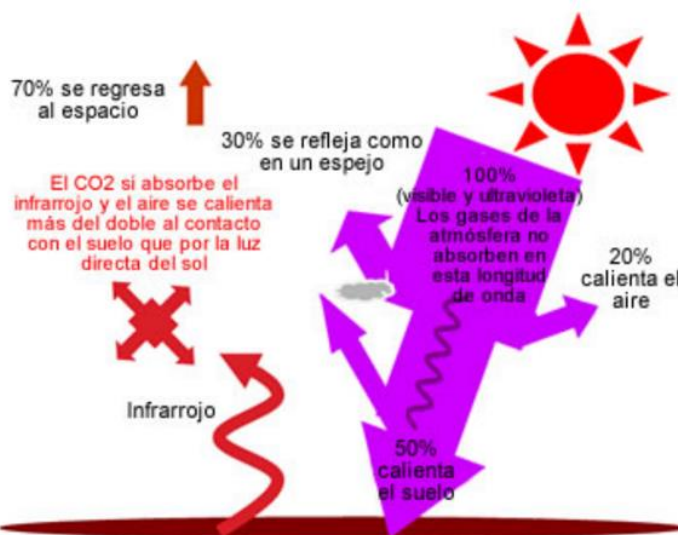
#### 1.3.- Contaminantes Biológicos del agua

Aunque también puede ser el resultado de causas naturales (amaciones volcánicas, radiactividad natural) la contaminación es fundamentalmente obra del hombre. La más importante es la contaminación atmosférica que contribuye al calentamiento global y el efecto invernadero.



### 1.3.- El Efecto Invernadero

El efecto invernadero hace mención a un mecanismo a través del cual la atmósfera de la Tierra se calienta. La atmósfera terrestre es una delgada capa de gases que rodea al planeta; esta delgada capa de gases es muy importante dado que en ella residen gases fundamentales para el desarrollo de la mayor parte de la vida en el planeta. En la figura 2 se describe el proceso, es decir, al calentarse la superficie de la Tierra transforma la luz solar en radiación de baja energía (ondas de longitud grande, cargadas hacia el infrarrojo), que se reflejan nuevamente hacia la atmósfera. Esa energía de onda infrarroja, es absorbida de manera eficiente por algunos de los gases atmosféricos ( $\text{CO}_2$ , vapor de agua, metano y otros), siendo ésta la principal fuente de calor para la atmósfera, alcanzando la temperatura más alta de la Tropósfera justamente en el punto de contacto con la superficie del planeta [15].



**Figura 2.** Descripción esquemática del Efecto Invernadero.

*Fuente: Caballero y col., 2007.*

El cambio climático puede originarse de procesos naturales internos o por forzamientos externos también naturales y puede tener causas naturales o antropogénicas. Mientras que, las causas del calentamiento global son siempre producto de la actividad humana [16].

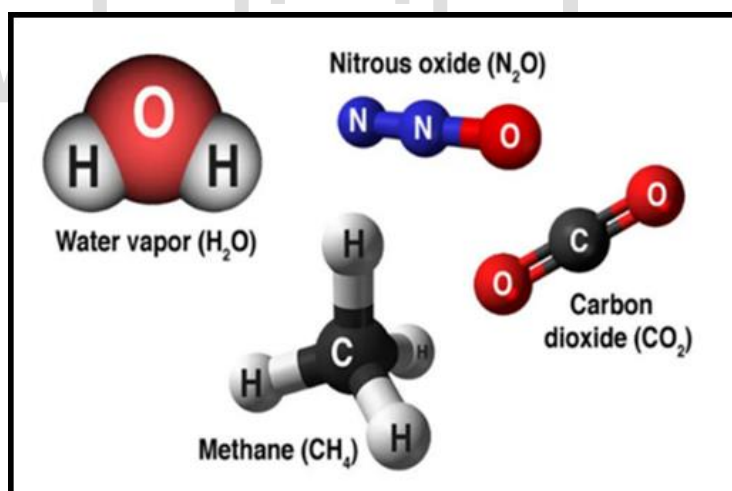




### 1.3.1.- Gases de Efecto Invernadero

La figura 3 muestra los principales gases de efecto invernadero [16,17],

1. Dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Constituido de átomos de carbono y oxígeno cuyas emisiones representan cerca del 3 al 4.5 %; se libera en procesos naturales como la respiración, en erupciones volcánicas y a través de actividades humanas.
2. Metano ( $CH_4$ ). Hidrocarburo gaseoso que tiene origen natural y a ciertas actividades humanas; por ejemplo, fuentes naturales como los humedales, y actividades humanas como la ganadera.
3. Óxido nitroso ( $N_2O$ ). Proviene esencialmente de actividad agrícola, desecho animal y quema de biomasa.



**Figura 3.** Diversos tipos de gases de Efecto Invernadero.

Fuente <https://espanol.libretexts.org/Química>

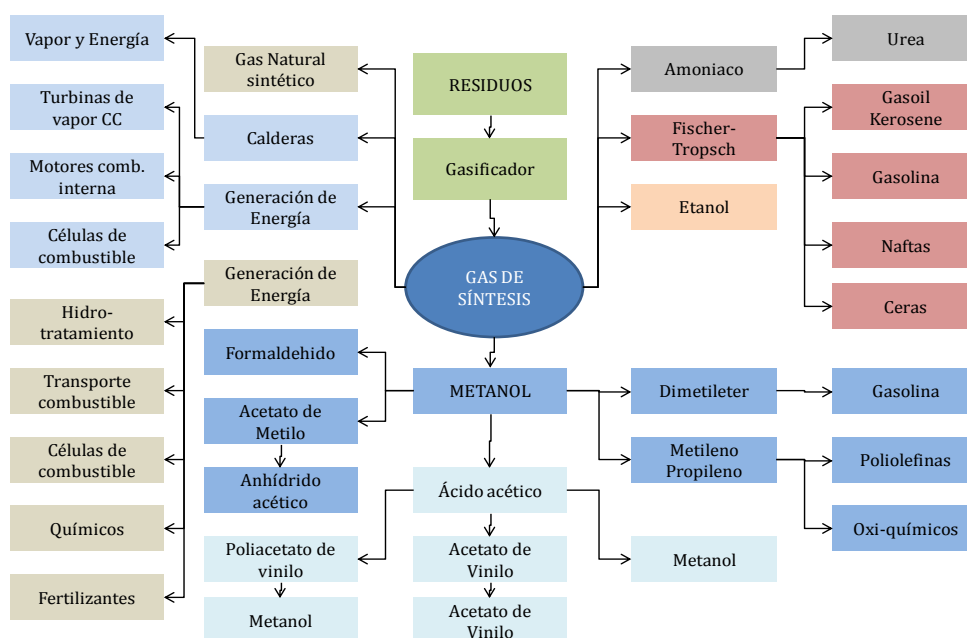
### 1.4.- Gas de Síntesis (*Syngas*)

El gas de síntesis es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa), sometidas a un proceso químico a alta temperatura, y que, además, contiene cantidades variables de monóxido de carbono e hidrógeno [18].



La mayor parte del *Syngas* que se obtiene en la industria es usado en la producción de hidrógeno; cerca del 70% del hidrógeno es empleado en la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber [19]. El metanol (la 2da principal utilización industrial) se utiliza principalmente en la obtención de formaldehído.

El gas de síntesis también se emplea para la producción de hidrocarburos líquidos (parafinas y olefinas) a partir de la reacción de Fischer-Tropsch (licuefacción indirecta del carbón), cuyas reacciones participantes en la síntesis de F-T son numerosas y complejas [20]. La figura 4 muestra un esquema sobre las aplicaciones industriales principales y secundarias del gas de síntesis [21].



**Figura 4.** Procesos industriales aplicados al gas de síntesis (*Syngas*).

*Fuente: Lugo y col., 2017*

El gas de síntesis ( $H_2/CO$ ) puede obtenerse de casi cualquier fuente rica en carbono como el petróleo, el carbón, la biomasa o de residuos orgánicos; sin embargo, es el gas natural la principal fuente para la formación de esta mezcla.

Debido a la gran cantidad de materia prima (gas natural) existente, un proceso mediante el cual se puede obtener el gas de síntesis partiendo del metano es el *Reformado de Metano*.



### 1.5.- Reformado de Metano

El reformado de metano es un proceso de suma importancia en la industria química, debido a que permite obtener la mezcla de H<sub>2</sub> con CO conocida como gas de síntesis. Existen diferentes mecanismos para la extracción del gas de síntesis, ver Tabla 1 [22].

**Tabla 1.** Tipos de procesos para obtención de *Syngas* a partir del reformado de metano.

| Tipo  | Ecuación química                              | ΔH°      |        |        |
|---|---|----------|--------|--------|
|   |   | Kcal/mol | KJ/mol |        |
| Reformado con vapor de agua<br>(proceso <i>endotérmico</i> )        | $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$           | +49,3    | +226,1 | Ec. 01 |
| Oxidación parcial de metano<br>(proceso <i>exotérmico</i> )         | $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ | -8,5     | -35,67 | Ec. 02 |
| Reformado seco con CO <sub>2</sub><br>(proceso <i>endotérmico</i> ) | $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$          | +59,1    | +258,9 | Ec. 03 |

Fuente: Lugo, 2017

#### 1.5.1.- Reformado con vapor de agua o húmedo, RVA

El reformado de metano con vapor de agua ha sido el proceso más estudiado y el más empleado para producir gas de síntesis. Los metales del grupo VIII de la tabla periódica son todos activos para el reformado de gas natural con vapor de agua. Hoy en día, el hidrógeno se produce principalmente a partir de reformado de metano o gas natural con vapor de agua (Steam Methane Reforming - SMR). Este proceso requiere de una gran cantidad de energía para realizar la activación del HC; en el caso de algunos combustibles, se necesita una remoción de contenidos de azufre y otras impurezas [23].

*Mecanismo de la reacción, SMR*

La reacción principal (endotérmica) para el reformado de metano con vapor de agua es:





La Ec. 01 muestra la reacción de reformado húmedo de metano favorecida a altas temperaturas de reacción, bajas presiones y una relación agua/carbono que es considerada la inversa de la reacción de metanación.

### 1.5.2.- Oxidación Parcial del metano, OPM

La oxidación parcial de metano (Ec.02) no es más que la combustión incompleta del metano con oxígeno para producir gas de síntesis con una relación H<sub>2</sub>/CO de 2:1, adecuada para la síntesis de metanol o de hidrocarburos líquidos (reacción de Fisher-Tropsch). La reacción es exotérmica, por lo que genera el calor necesario para que se produzca, es decir, no requiere la presencia de un catalizador. No obstante, para llevarla a cabo sin presencia de un catalizador implica condiciones extremas de reacción, altas temperaturas y presiones, por lo que suelen utilizarse catalizadores basados en níquel, los cuales pueden desactivarse a causa de los depósitos de carbono que se forman. El proceso de oxidación parcial de metano se puede representar a través del siguiente esquema [24].

#### *Mecanismo de la reacción, OPM*

La reacción general para la Oxidación Parcial del metano, OPM, es:



### 1.5.3.- Reformado seco de Metano, RSM

El reformado seco de metano tiene gran importancia en la investigación científica, ya que permite convertir gases de efecto invernadero en una mezcla (H<sub>2</sub> y CO) con múltiples aplicaciones en el sector industrial y petroquímico. Es una reacción endotérmica favorecida a temperaturas mayores a 640 °C y bajas presiones, con una relación 1:1 de los reactivos CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Dependiendo de las condiciones de la reacción se pueden generar diversas



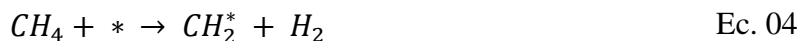
reacciones secundarias por lo que se pueden usar temperaturas mayores a 800 °C para evitar este tipo de reacciones [25].

*Mecanismo de la reacción, RSM*

La ecuación general del reformado seco de metano con CO<sub>2</sub> es,



Es un mecanismo algo complicado de explicar ya que ocurren diversas reacciones, sin embargo, Bodrov y col. [26], en 1967 propusieron un mecanismo que describe el proceso a través de las siguientes ecuaciones.



Donde,

(\*) *Sitio activo sobre la superficie del catalizador*

(→) *Reacción irreversible*

(↔) *Reacción en equilibrio*

La Ec. 04 muestra el paso limitante de la reacción; las moléculas de metano se disocian y se adsorben sobre un sitio activo del catalizador generando la especie CH<sub>2</sub>\*. Este es el paso determinante de la reacción. El dióxido de carbono CO<sub>2</sub> (Ec. 05 y 06) es convertido en agua por la reacción inversa de desplazamiento de agua (RWSG por sus siglas en inglés). Finalmente, en la Ec. 07 el H<sub>2</sub>O reacciona con la especie CH<sub>2</sub>\* para producir H<sub>2</sub> y CO. Como



es un proceso endotérmico es usado como almacenamiento energético y es una técnica que puede utilizarse con energía solar o nuclear para originar H<sub>2</sub> y CO.

## 1.6.- Óxidos Mixtos, OM

Los óxidos mixtos son compuestos iónicos sólidos que generalmente contienen el anión óxido O<sup>2-</sup> y cationes de dos o más elementos químicos. Su importancia radica en la formación, composición, estabilidad térmica de fases sólidas, y en especial, de su arreglo estructural. En general, dada la diferencia en el tamaño entre los iones O<sup>2-</sup> y los cationes comunes, serán los iones O<sup>2-</sup> los que formarán una malla fundamental, de máxima densidad de esferas que delimitan una serie de huecos tetraédricos y/u octaédricos en donde se alojarán los cationes más pequeños [27].

Existen diversos tipos de óxidos mixtos, algunos de los principales son: las Ilmenitas, las Espinelas y las Perovskitas, esta última de especial interés en este estudio.

### 1.6.1.- Óxidos Mixtos tipo Perovskitas

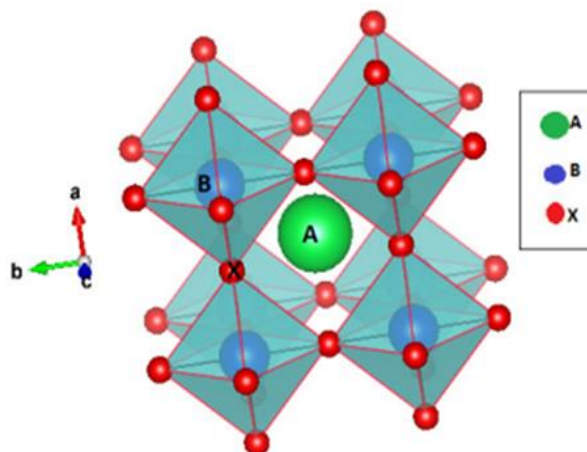
De estequiometría ABX<sub>3</sub>, con tres elementos diferentes donde A y B son cationes y X es el anión, están presentes en proporciones (1:1:3), ver figura 5. Las esferas rojas son átomos X que por lo general son oxígenos y se encuentran en las aristas, las esferas azules son átomos B (catión metálico) y ocupa los 8 vértices de la celda cúbica, y las esferas verdes son átomos A (catión alcalino más grande que el B); se observa también, la estructura cúbica no distorsionada.

*Consideraciones importantes de las Perovskitas [28]:*

1. Se pueden obtener diversas combinaciones de elementos para sintetizar varios tipos de Perovskitas; esto se logra utilizando como catión A metales alcalinos, alcalinotérreos, o tierras raras.
2. Se pueden utilizar como cationes B metales de transición como Fe, Mn, Cr y como aniones halógenos como el F, Cl y Br.



3. Presencia de neutralidad (la suma de las cargas de los cationes debe ser igual a la carga del oxígeno).



**Figura 5.** Estructura cristalina de un óxido mixto tipo Perovskita.

*Fuente: Aljure, 2016*

La figura 05 muestra que el catión A se encuentra rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, donde el catión B está en el centro y define el vértice de los cubos vecinos, que está fuertemente ligado a los seis aniones que lo rodean [28].

### 1.6.2.- Síntesis de Perovskitas

Las Perovskitas se pueden obtener a partir de diversas metodologías en forma másica o nanométrica; es de gran importancia ya que aprovecha materiales porosos que tienen aplicabilidad en diferentes sectores. Están presentes en diversos procesos industriales formando parte como adsorbentes, soportes para catalizadores, en tamices moleculares, membranas de filtración, aerogeles, espumas, entre otros. El interés de estos materiales reside en su estructura porosa, que les confiere un elevado volumen y gran área específica [29].

Existe una variedad de métodos químicos que resultan efectivos en la obtención de óxidos con estructura Perovskita, entre ellos Método por Microemulsión, Método Sol/Gel y Síntesis por Combustión (SC) [29].



### 1.6.2.1.- Síntesis por Combustión, SC

En el caso de la síntesis por combustión (SC), existen varias metodologías para la preparación de las Perovskitas: en fase sólida por auto-propagación a alta temperatura (SHS), y en fase líquida la síntesis por combustión en solución (SCS) [29].

#### 1.6.2.1.1.- Síntesis por Combustión en Solución, SCS

La síntesis por combustión en solución, SCS, implica la reacción entre un combustible y un oxidante sólido, donde ambos pueden ser solubles en agua. Los oxidantes sólidos que se eligen son los nitratos y/o acetatos, estos son fundamentales los precursores metálicos (fase activa). La alta solubilidad de los nitratos y/o acetatos en agua permite obtener concentraciones altas en la solución. El combustible es generalmente un compuesto orgánico soluble en agua, como la urea, la glicina, la hidracina, la sacarosa, el etilenglicol u otra molécula orgánica que contenga al menos un ion carboxilato [30].

La reacción es exotérmica y, por tanto, rápida. El frente de combustión se propaga a través de toda la mezcla de manera autosostenida (ver figura 06) [31].



**Figura 6.** Reacción autosostenida para SCS de un óxido Perovskita, al inicio y al final del proceso (antes de macerar el material sintetizado).

*Fuente: propia*





**CAPÍTULO 2**  
*Antecedentes, Hipótesis y Objetivos*



## Capítulo 2. Antecedentes, Hipótesis y Objetivos

### 2.1- Antecedentes

Los antecedentes del presente seminario se dividen en dos partes, en función de la síntesis de las Perovskitas y de su aplicación catalítica para la reacción de reformado seco de metano, RSM.

#### 2.1.1.- Síntesis de Perovskitas

Neira y colaboradores [32] en 2016, sintetizaron y caracterizaron un óxido cerámico tipo  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ , a partir del método de polimerización-combustión con ácido cítrico, a bajas temperaturas, obteniéndose materiales nanométricos, no densificados y con estructura cristalina definida. Los análisis fisicoquímicos indican que el sólido (en etapa como precursor metal-orgánico) presenta bandas características de vibración en el infrarrojo, debido a compuestos de coordinación como el citrato, favoreciendo la formación de compuestos homogéneos, solubles y de alta pureza, cuya temperatura de formación de fase cristalina es  $\sim 483$  °C. La DRX evidenció la presencia de una fase cristalina cúbica de grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (por comparación con la base de datos ICSD, empleando el software X'Pert High Score), cuya ficha técnica es 01-074-1980 correspondiente a un óxido de estroncio, lantano y cromo,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ . Los análisis SEM y TEM confirmaron la obtención de un sólido homogéneo nanoestructurado de  $\sim 45$  nm; este hecho muestra una mejora en una posible aplicación de estos óxidos como componentes electródicos para pilas de combustible.

Dahl y colaboradores [33] en 2017, prepararon Perovskitas tipo  $\text{LaFeO}_3$  a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, con el fin de aumentar la actividad en la purificación de las emisiones gaseosas en los motores diésel, mejorando su área superficial específica. Los productos obtenidos son puros (fase de la Perovskita) y presentan diferentes grados de cristalinidad y áreas superficiales específicas, dependiendo de las condiciones de operatividad (relación oxidantes/urea, y temperatura de cristalización). Determinaron que la presencia de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mejora el área superficial específica, pasando de 4 a  $18 \text{ m}^2/\text{g}$ ; este



aumento en el área superficial específica da como resultado una mejora importante de la actividad catalítica, a una temperatura de conversión (para combustión de metano) en muestras preparadas de 70 °C más baja, respecto a las muestras obtenidas por el método del citrato (método convencional). Sin embargo, observaron que el material es propenso a desactivación, es decir, un tratamiento térmico a temperaturas similares a las aplicadas en el método del citrato, provoca una reducción del área específica a valores similares en ambos métodos.

Sherikar y colaboradores [34] en 2017, obtuvieron polvos nanocrystalinos de ferrita de itrio ( $\text{YFeO}_3$ ) a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, usando alanina ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ ) como combustible. Al comparar el patrón de difracción de la muestra con la base de datos JCPDS, confirmaron la formación de la fase Perovskita, similar a la observada con el número 39-1489. Además, la DRX permitió determinar que el tamaño de la partícula cristalina es de  $\sim 46$  nm, calculado a partir de la ecuación de Scherrer. El análisis SEM mostró la formación de partículas porosas de tamaño nanométrico.

Lugo y colaboradores [35] en 2019, sintetizaron una serie de óxidos mixtos del tipo Perovskita de  $\text{A}_{1-y}\text{A}'_y\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$  variando ciertos elementos ( $\text{A} = \text{La-Ca-Sr}$ ;  $\text{B} = \text{Ni-Co}$ ); esta síntesis se realizó empleando el método por combustión en solución (SCS) en presencia de radiación microonda y con glicina como carburante, en una relación  $\Phi=0,9$ . El análisis textural demostró que los sólidos preparados presentan valores muy pequeños de área superficial,  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , típico de este tipo de materiales (con partículas a escala nanométrica). La DRX mostró para la serie 1, la formación de la fase de la Perovskita deseada con arreglo cúbico y, para la serie 2 una fase tipo Perovskita ortorrómbica; ambas series tienen una fase secundaria minoritaria del tipo  $\text{A}_2\text{BO}_4$ , favorecida con la presencia de níquel en los sólidos. Además, la DRX también evidenció tamaños promedio de dominios cristalinos en todos los óxidos por debajo de los 20 nm.



### 2.1.2.- Aplicación catalítica en el RSM

Lugo [36] en 2017, sintetizó óxidos mixtos tipo Perovskitas de  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$  (A= Sr, Ca; B= Co, Al) a partir del método de combustión en solución, SCS, empleando glicina como combustible. La combustión se realizó utilizando energía de radiación microondas. Los sólidos fueron probados en la reacción de RSM a diferentes temperaturas (650- 675- 700 °C). Se encontró que el aumento del níquel en los sólidos provoca un cambio en la fase cristalina, desde la Perovskita ideal hasta a otra deficiente de oxígeno, debido posiblemente a las elevadas temperaturas durante la calcinación; adicionalmente, se observó que los sólidos presentan tamaños de dominios cristalinos por debajo de los 100 nm, límite a partir del cual se puede afirmar la presencia de nanopartículas en la estructura de los materiales. En el test catalítico para el RSM, se evidenció que la sustitución parcial del cobalto por el níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción a gas de síntesis. La mayoría de los catalizadores muestra una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono. El orden de conversión promedio de metano fue: La/Sr-4 (78,23%) (700 °C)>La/Ca-2 (67,52%) (700 °C)>La/Sr-Al-3 (62,04%) (700 °C). A partir de los datos catalíticos, se evidenció una disminución en la energía de activación,  $E^*$ , para todas las series estudiadas, indicando que la barrera energética necesaria para pasar de reactivos a productos en el RSM, disminuye respecto de catalizadores máxicos, siendo la serie 3 (La Sr-Al) la que presenta la mayor disminución de  $E^*$  en comparación con las otras series estudiadas.

Gangurde y colaboradores [37] en 2018, prepararon una serie de catalizadores tipo Perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  dopadas con rutenio, a partir de varias rutas de síntesis, utilizando un método convencional (MC), y empleando radiación microondas (SCM). Los sólidos fueron probados en la reacción de reformado seco de metano. Encontraron la presencia de una fase mayoritaria tipo Perovskita, y otra fase minoritaria de  $\text{TiO}_2$  (anatasa u octaedrita) para todos los catalizadores sintetizados. Observaron que el empleo de radiación microondas disminuye la temperatura y el tiempo de síntesis desde 220 °C por 24 horas (calentamiento convencional) hasta 180 °C por 1 hora, sin que se vea afectada la formación de la Perovskita. A partir de TEM comprobaron una disminución del tamaño de las partículas en aquellos



catalizadores sintetizados a partir del método de combustión en presencia de radiación microondas, donde ~ 60 % de la población presentó un tamaño entre 90 y 100 nm. La Perovskita tipo 7 % Ru/SrTiO<sub>3</sub> mostró las mejores propiedades dieléctricas, y por ello fue probado en la reacción de RSM donde sus conversiones máximas estables de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> estuvieron alrededor de 99.5 y 94 % respectivamente.

Zhao y colaboradores [38] en 2018, prepararon Perovskitas de LaFe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> a partir del método de citrato y las emplearon en el reformado de etano, RSE, para la obtención de gas de síntesis. Los resultados se compararon con dos catalizadores convencionales de níquel soportados (Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiFe/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como referencia. Confirmaron que la desactivación del catalizador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se debió al crecimiento de las partículas de Ni y a la acumulación de coque, aunque la formación de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fue capaz de eliminar parte del coque durante la reacción. Además, encontraron que la introducción de especies relacionadas con Fe inhibe la formación de coque, pero disminuye la actividad debido a la pérdida de sitios activos. La TEM permitió determinar la distribución del tamaño de las partículas, que varían respecto del sólido analizado, es decir, para la Perovskita va entre 4 y 6 nm (cerca del 55 % de la población); este sólido presentó la menor distribución del tamaño de partículas respecto de los catalizadores convencionales. Adicionalmente, una porción de iones Ni en la red de la Perovskita, puede reducirse para formar nanopartículas de Ni altamente dispersas y estables en la superficie del sólido (durante la reacción RSE), encontrándose también, vacíos de oxígeno en la red de Perovskita. Finalmente, concluyeron que la Perovskita LaFe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> mostró la mejor actividad y una alta resistencia a la deposición de coque y a la desactivación por sinterización.

Briceño y colaboradores [39] en 2020, sintetizaron óxidos mixtos tipo Perovskitas de La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0) a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, en presencia de glicina y con radiación microonda. La FTIR mostró bandas características de las interacciones M-O a baja longitud de onda (menores a 1000 cm<sup>-1</sup>) indicativa de la presencia de estos metales en el material sintetizado. La DRX en polvo confirmó la presencia de una fase cristalina mayoritaria (Perovskita bimetálica ortorrómbica); además, el tamaño de los dominios cristalinos en estas Perovskitas está por debajo de los 100 nm. Las isothermas obtenidas presentan la forma tipo II y un ciclo de



histéresis tipo H3. El test catalítico mostró que las conversiones de metano aumentan con la temperatura y con el contenido de níquel en la estructura del material, debido a un efecto sinérgico entre los metales en la estructura de la Perovskita. El sólido con el mejor performance para el RSM fue el sólido P/NiFe-3, quien presentó un 89.16 % de conversión  $\text{CH}_4$  y un 89.84 % de selectividad hacia *Syngas* a  $700^\circ\text{C}$ .

## 2.2.- Hipótesis

Se espera que el empleo de ciertos óxidos tipo Perovskitas mono y bimetalicos (con níquel y hierro), como catalizadores heterogéneos en el reformado seco de metano, presenten propiedades catalíticas favorables para la transformación de estos gases de invernadero a gas de síntesis ( $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ).

### 2.3.1.- Objetivo General

Preparar óxidos tipo Perovskitas (con Ni y Fe) a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, y probarlos como potenciales catalizadores en la reacción de reformado seco de metano.

### 2.3.2.- Objetivos Específicos

1. Sintetizar óxidos mixtos con estructura de Perovskita a partir del método de combustión en solución, SCS, asistida por microondas, empleando glicina como combustible.
2. Variar la relación estequiométrica de los metales de transición (Ni y Fe) presentes en los óxidos mixtos.
3. Caracterizar las Perovskitas mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR, y difracción de rayos X, DRX.



4. Evaluar el desempeño catalítico de estas Perovskitas en la reacción de reformado seco de metano, empleando un cromatógrafo de gases, *CGases*.

#### 2.4.- Cronograma de Actividades

| Actividades                      | Mes (año 2022/2023) |   |   |   |    |    |    |   |   |   |   |   |
|----------------------------------|---------------------|---|---|---|----|----|----|---|---|---|---|---|
|                                  | 6                   | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Revisión bibliográfica           | √                   | √ | √ | √ | √  | √  | √  | √ | √ | √ |   |   |
| Síntesis de Catalizadores        |                     |   |   | √ | √  | √  | √  |   |   |   |   |   |
| Caracterización de catalizadores |                     |   |   |   |    |    |    | √ | √ | √ |   |   |
| Presentación del seminario I.    |                     |   |   |   |    |    |    | √ |   |   |   |   |
| Pruebas catalíticas              |                     |   |   |   |    |    | √  | √ | √ |   |   |   |
| Presentación del seminario II.   |                     |   |   |   |    |    |    |   |   |   | √ |   |
| Defensa de TEG.                  |                     |   |   |   |    |    |    |   |   |   |   | √ |

www.bdigital.ula.ve



**CAPÍTULO 3**  
*Metodología y Caracterización*





## Capítulo 3. Metodología y Caracterización

### 3.1.- Metodología

La síntesis de los óxidos tipo Perovskitas se realizó a partir del empleo de glicina como combustible e involucra una impregnación con las sales de nitratos de los metales precursores, responsables de la fase activa del catalizador (ver tabla 2).

**Tabla 2.** Sales de los precursores metálicos empleados en la síntesis de Perovskitas.

| Nombre               | Fórmula química                                      | Marca comercial    |
|----------------------|--|--------------------|
| Nitrato de Bario     | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | IQE,98%            |
| Nitrato de Estroncio | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | MERCK,99%          |
| Nitrato de Níquel    | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | Riedel de Haen 96% |
| Nitrato de Hierro    | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O | MERCK 99%          |
| Glicina              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>        | Fischer Scientific |

La relación nitratos / glicina tiene un factor  $\phi$  igual a uno, este factor es una relación entre la sumatoria de las valencias de las especies oxidantes, en este caso los nitratos y, la sumatoria de las valencias de las especies reductoras como lo es la glicina.

La relación entre las valencias totales de los oxidantes y las valencias totales del combustible con el parámetro  $\Phi$  llamado “*coeficiente estequiométrica elemental*”, permite calcular la relación molar combustible/oxidantes (Ec. 09) [40].

$$\frac{C}{O} \text{ molar} = \frac{(-1) \sum \text{valencias totales oxidantes}}{\sum \text{valencia total del combustible}} \times \Phi \quad \text{Ec. 09}$$

#### 3.1.1.- Síntesis por Combustión en Solución, SCS

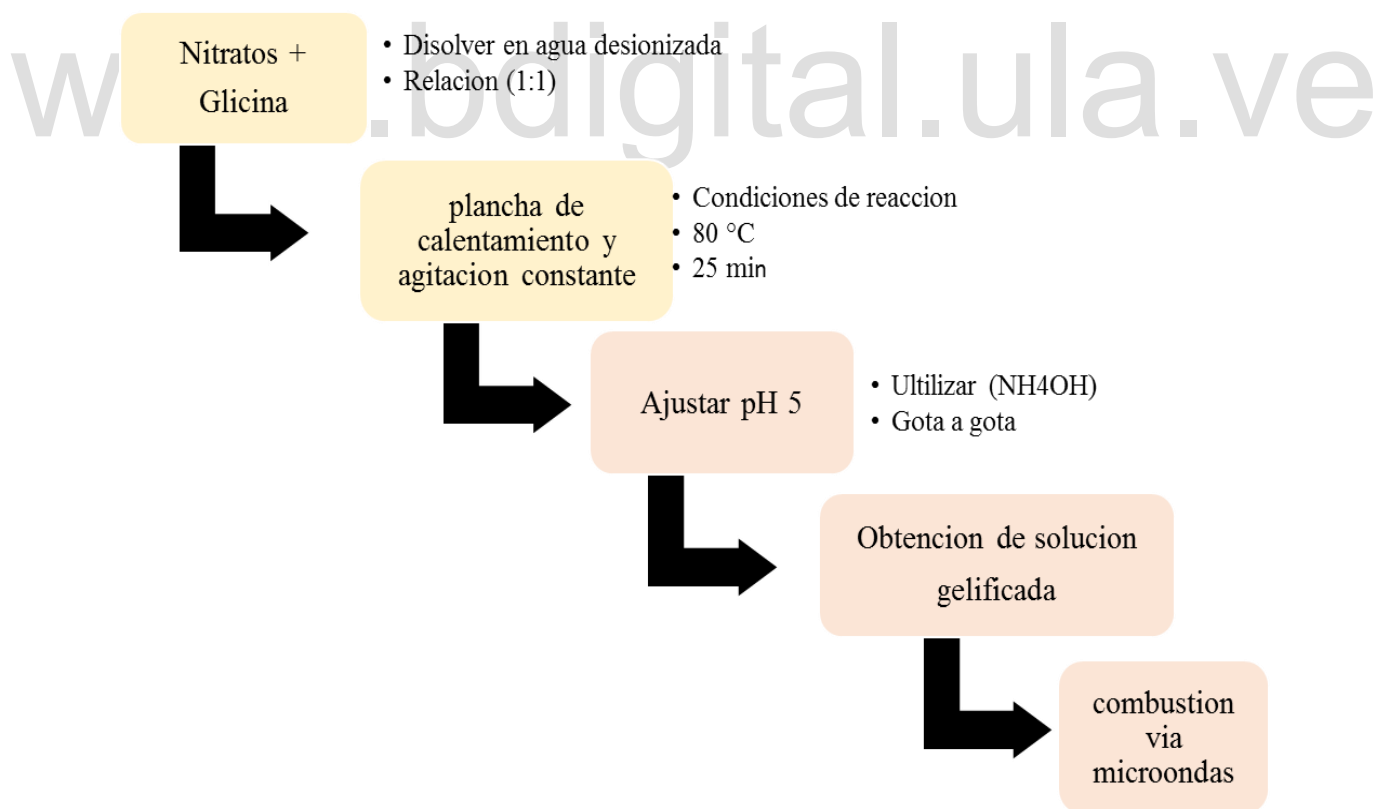
Se pesan los precursores metálicos (Tabla 03) y la glicina como carburante. Luego, se procede a disolver en mínima cantidad de agua desionizada en una relación 1:1 a unos 80 °C con agitación constante hasta obtener una solución homogénea. La solución preparada tiene un *pH* inicial menor a 1, que se va ajustando hasta un *pH* ~ 5, utilizando NH<sub>4</sub>OH al 30 %,

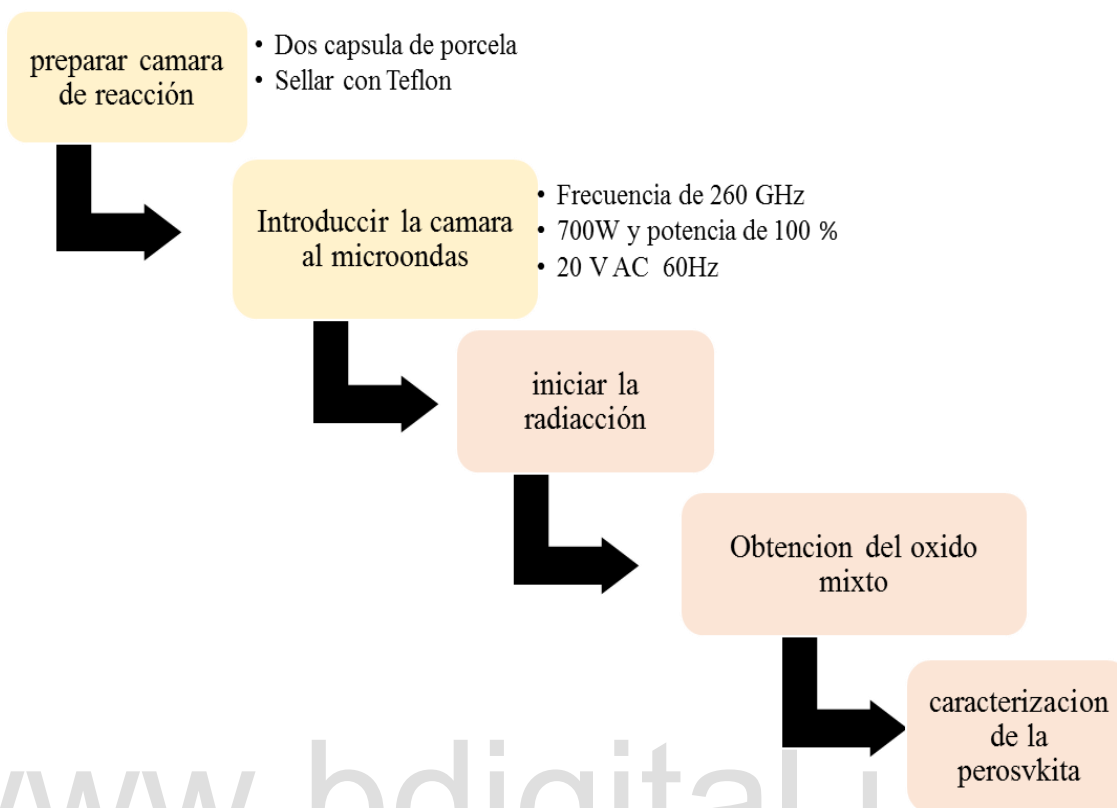


cuya adición se realiza gota a gota para garantizar la complejación de los metales en solución y el combustible; hasta obtener la solución gelificada.

Una vez obtenida la solución gelificada, se procede a la inducción de la ignición vía microondas. La mezcla precursora se traspasa a una cápsula de porcelana, tapada y sellada con teflón dejando un orificio. La cámara es trasladada al microondas de 700 vatios a una potencia del 70 % para finalmente, obtener el óxido cuya textura es porosa de color grisáceo la cual debe ser homogeneizada con un mortero para obtener un polvo fino y realizar la caracterización del mismo.

### 3.1.2.- Esquema de Trabajo





**Tabla 3.** Proporciones de los metales en los sólidos preparados.

| Catalizador  | Ba  | Sr  | Ni  | Fe  | PM (catalizador) |
|--|-----|-----|-----|-----|------------------|
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> FeO <sub>3</sub>                                   | 0,7 | 0,3 | 0,0 | 1,0 | 226,24           |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub> | 0,7 | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 227,10           |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> | 0,7 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 227,67           |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> | 0,7 | 0,3 | 0,7 | 0,3 | 228,25           |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> NiO <sub>3</sub>                                   | 0,7 | 0,3 | 1,0 | 0,0 | 229,10           |

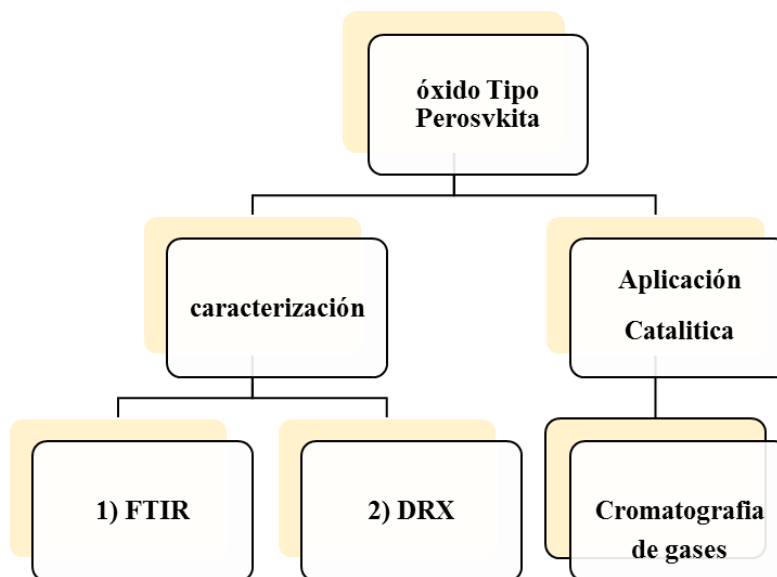
**Tabla 4.** Masa de los precursores metálicos y la Glicina.

| Catalizador  | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>6H<sub>2</sub>O</sub> | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>9H<sub>2</sub>O</sub> | Glicina | Masa final Sustancia |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---|---------|----------------------|
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> FeO <sub>3</sub>                                   | 1,617                             | 0,561                             | 0,000   | 3,597   | 4,819   | 2,380                |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub> | 1,611                             | 0,559                             | 0,768   | 2,507   | 4,796   | 2,523                |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> | 1,607                             | 0,558                             | 1,277   | 1,796   | 4,830   | 2,155                |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> | 1,603                             | 0,556                             | 1,783   | 1,063   | 4,830   | 2,188                |
| Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> NiO <sub>3</sub>                                   | 1,597                             | 0,554                             | 2,553   | 0,000   | 4,830   | 2,001                |



### 3.2.- Caracterización

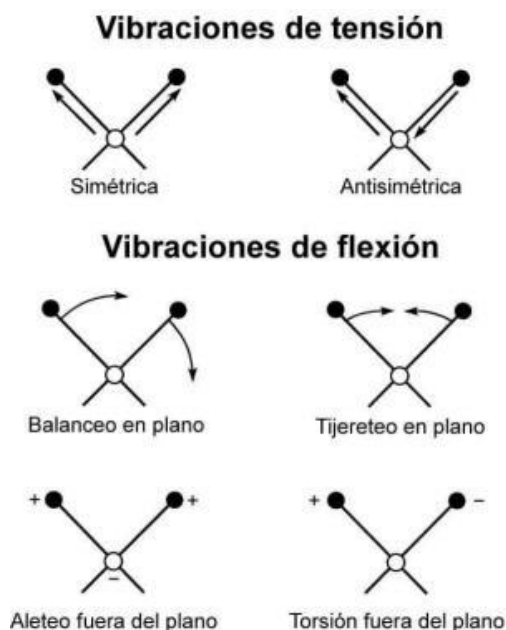
La caracterización se realizará siguiendo el siguiente esquema de trabajo:



#### 3.2.1.- Técnicas de Caracterización

##### 3.2.1.- Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR

La primera aplicación sistemática de la espectrometría de absorción molecular data del año 1830, a través de la colorimetría en la que la muestra absorbe luz visible. El nombre infrarrojo significa por debajo del rojo. Los infrarrojos se pueden clasificar en: infrarrojo cercano (0,78-1,1  $\mu\text{m}$ ), infrarrojo medio (1,1-15  $\mu\text{m}$ ) e infrarrojo lejano (15-100  $\mu\text{m}$ ) [41]. La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de radiación IR por las moléculas, ya que cuando éstas vibran, absorben energía de un haz de luz infrarrojo; cuando dicha energía incide se dé una transición vibracional de la molécula, es decir, las moléculas vibra gracias a la energía suministrada mediante la luz roja. Estas vibraciones son de tensión cuando hay cambios a lo largo del eje del enlace entre dos átomos y de flexión cuando ocurre un cambio en el ángulo que se forma entre dos enlaces, ver figura 07 [42].



**Figura 7.** Diferentes tipos de modos vibraciones moleculares.

Fuente: <https://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se basa en la absorción de radiación electromagnética por especies moleculares en las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Como los átomos de una molécula pueden vibrar y rotar alrededor de su posición de equilibrio, y sus frecuencias son del mismo orden de magnitud que las correspondientes a las radiaciones infrarrojas, existe una relación evidente entre los movimientos de rotación-vibración de una molécula y sus efectos de incidir sobre ella un haz de radiación infrarroja. Para que ocurra la absorción de radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de los movimientos vibracionales o rotacionales [43].

La espectroscopia infrarroja se empleará para la identificación de los grupos funcionales presentes en los óxidos sintetizados (Perovskitas), por comparación con espectros reportados en la literatura. Se espera que la variación de las señales presentes en los diferentes espectros FT-IR de los materiales obtenidos, se deba a las bandas relacionadas con los metales involucrados.



**Figura 8.** Espectrofotómetro FT-IR, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier, Laboratorio de Cinética y Catálisis de la ULA.

*Fuente: Propia*

Para este estudio se utilizará un Espectrofotómetro Infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Frontier, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis (LABCYCAT-ULA), Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ver figura 08).

### 3.2.2.- Difracción de rayos X, DRX

La DRX es una técnica que se basa en *Ley de Bragg*, por tanto, se genera cuando las ondas incidentes con un ángulo  $\theta$  en los planos paralelos de un cristal, se reflejan con el mismo ángulo e interfieren de una manera constructiva; los rayos producirán difracción cuando la distancia AB represente un número entero “ $n$ ” de longitud de onda (ver figura 09) [44].

A principios del siglo XX Bragg tuvo presente que la naturaleza de un material cristalino permite considerar la existencia de planos definidos por los índices de Miller o bien un orden bidimensional de átomos separados entre sí por una distancia  $d$ . Luego, al incidir un frente de ondas monocromáticas, éstas se reflejan en los planos del cristal. Del estudio de este fenómeno fue definida la *Ley de Bragg*, que debe cumplirse para que ocurra una interferencia constructiva. Si la reflexión ocurre sólo en el primer plano, es posible afirmar que los rayos dispersos en la dirección que forma un ángulo  $\theta$  pueden ser iguales a los rayos de incidencia y los dispersos en esa misma dirección y, se dice, que los rayos están completamente en fase



al ser nulas las diferencias en su camino. Como la longitud de onda se representa a través de un número entero da paso a la expresión de la *Ley de Bragg*, Ec. 10:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. 10}$$

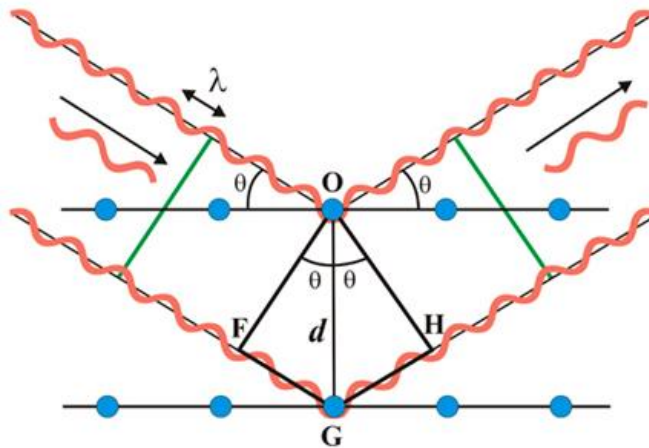
Donde,

$n$  = número entero,

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X,

$d$  = distancia entre los planos de la red cristalina y,

$\theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.



**Figura 9.** Interferencia constructiva del fenómeno de la DRX (según la Ley de Bragg).

Fuente: [https://www.xtal.igfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5.html](https://www.xtal.igfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html)

El análisis del patrón de difracción de rayos X es una herramienta útil para la caracterización de materiales. El ensanchamiento de dichos perfiles de difracción es debido a efectos, tales como la disminución del tamaño de los dominios coherentes de difracción, el tamaño del cristal en materiales nanoestructurados y ciertos defectos cristalinos como, fallas de apilamiento, microdeformación y dislocaciones [45].

Esta técnica se empleará para la identificación de la fase (s) cristalina (s) presente (s) en el sólido sintetizado; la identificación se realizó, a través del software X'Pert High Score Plus 2.1 el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD.



**Figura 10.** Difractómetro Bruker D8 Advance, Perteneciente al Laboratorio de rayos X, universidad industrial de Santander.

*Fuente: Propia*

Las medidas se efectuarán en un difractómetro Bruker D8 Advance, con radiación de CuKalfa 1.5406 Angstrom, con el equipo operando a 40 Kv y 40 mA, un registro de datos en el rango de  $2^{\circ}$  a  $70^{\circ}$ , tiempo por paso de 0.6 s y paso de  $0.02035^{\circ}$ . Perteneciente al Laboratorio de rayos X, Universidad Industrial de Santander, Colombia (ver figura 10).

### 3.2.3.- Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases es una técnica muy utilizada en el estudio cuantitativo de muestras líquidas y gaseosas, por su capacidad de separación y la sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. El hecho de que en esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, o líquida, establece los límites de uso que están condicionados por la sensibilidad térmica de los compuestos a separar. [46].



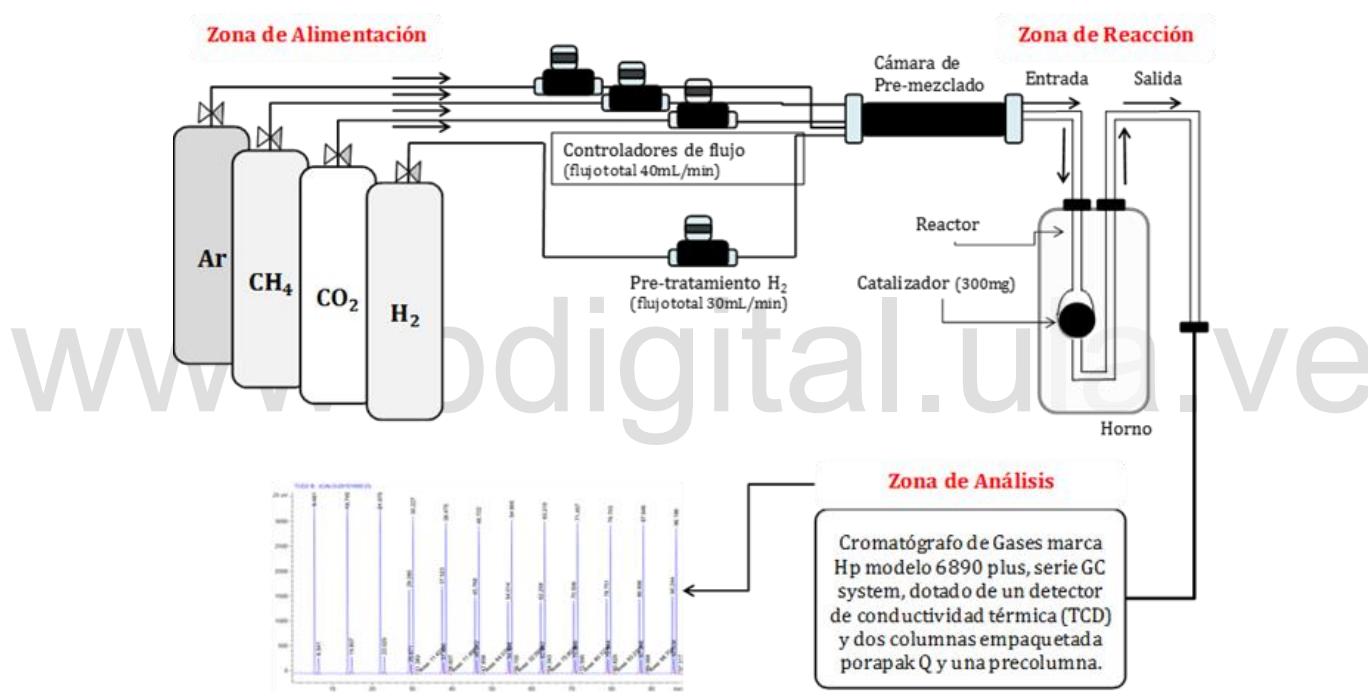


### 3.2.3.1.- Sistema de Reacción

El sistema de reacción es una representación sistemática y controlada del estudio catalítico a realizar, es decir, la reacción de reformado seco de metano en presencia de catalizadores tipo Perovskitas.

El sistema catalítico de la reacción RSM se divide en tres zonas principales (figura 11) [47],

1) Zona de Alimentación, 2) Zona de Reacción y 3) Zona de Análisis



**Figura 11.** Esquema del sistema de reacción para el estudio catalítico del RSM con Perovskitas como catalizadores heterogéneos.

*Fuente: Lugo, 2009*

#### 1) Zona de Alimentación de los Gases

La zona de alimentación consta de tres líneas de alimentación, (1) la 1ra correspondiente al hidrógeno gaseoso, utilizado en el pretratamiento de la muestra (reducción del sólido a razón de 30 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 700 °C durante 20 minutos, a razón de 10 °C/min); (2 y 3) Las otras dos líneas de alimentación están referidas al metano y el dióxido



de carbono, los cuales se unen en una cámara de premezclado (para garantizar la homogenización de la mezcla), en iguales proporciones, 20 mL CH<sub>4</sub> / 20 mL CO<sub>2</sub>. Cada línea de gas consta de un cilindro comercial y un regulador de presión, que permiten controlar la entrada de los gases a los flujómetros másicos. Cada gas de reacción pasa por un controlador de flujo antes calibrado, que regula y fija el flujo de los gases que entran al sistema de reacción. Todo dentro de una campana de extracción de gases elaborada en material plástico resistente.

### 2) Zona de Reacción

La zona de reacción consta de un reactor de cuarzo en forma de U, que permite colocar los sólidos en polvo, en su interior, e incluso la sección de un monolito. La zona del reactor donde reposa el lecho tiene un diámetro de 16 mm y el lecho se fija con lana de cuarzo inerte. El reactor se coloca dentro de un horno tubular que permite controlar las diferentes temperaturas de reacción, para poder llevar a cabo el estudio catalítico. La reacción de reformado seco de metano se llevará a cabo a 700 °C (973 K); además, el tiempo de análisis se prolongará por unos 200 minutos. La zona de reacción también se encuentra dentro de la campana de extracción de gases elaborada en material plexiglás.

### 3) Zona de Análisis

En la zona de análisis, la composición de los gases de entrada y salida será analizada con un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard, HP 6890 series GC System*, dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna capilar de relleno *Porapak-Q* con capacidad de análisis cuantitativos. Este *CGases*, estará conectado con el sistema de reacción, lo que ayudará en el estudio de la reacción justo en el momento que está ocurriendo la transformación de reactivos a productos.



Todos los componentes que constituyen el sistema de reacción (ver figura 12), se encuentran ubicados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, de la Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.



**Figura 12.** Sistema de reacción para el RSM y Cromatógrafo de Gases *Hewlett Packard, HP 6890 series GC System*, ubicados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA.

*Fuente: Lugo, 2009.*



**CAPÍTULO 4**  
*Resultados y Discusiones*



## Capítulo 4. Resultados y Discusiones

### 4.1.- Cálculos Teóricos

#### 4.1.1.- Síntesis de las Perovskitas

Se prepararon cinco (5) óxidos mixtos tipo perovskitas, variando la proporción de la fase metálica presente, a partir de la síntesis por combustión en solución, con Glicina como carburante y en presencia de radiación microondas. Los sólidos preparados serán utilizados como catalizadores heterogéneos en la reacción RSM; dichos materiales se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.** Óxidos mixtos sintetizados por SCS, vía microondas, con Glicina.

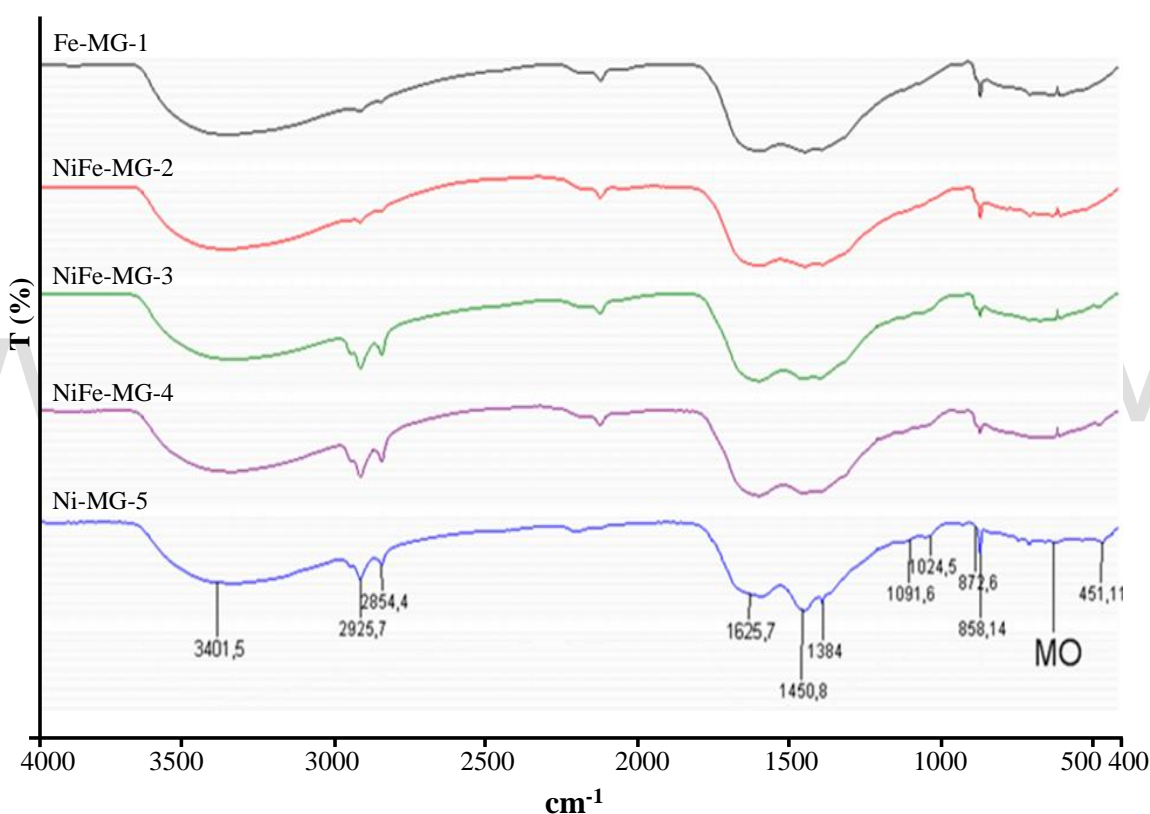
| Catalizador (perovskita)              | Nomenclatura | Composición metálica |     |     |     |
|---------------------------------------|--------------|----------------------|-----|-----|-----|
|                                       |              | Ba                   | Sr  | Ni  | Fe  |
| $Ba_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{1-x}Fe_xO_3$     |              |                      |     |     |     |
| $Ba_{0,3}Sr_{0,7}FeO_3$               | Fe-MG-1      | 0,7                  | 0,3 | 0,0 | 1,0 |
| $Ba_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ | NiFe-MG-2    | 0,7                  | 0,3 | 0,3 | 0,7 |
| $Ba_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ | NiFe-MG-3    | 0,7                  | 0,3 | 0,5 | 0,5 |
| $Ba_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ | NiFe-MG-4    | 0,7                  | 0,3 | 0,7 | 0,3 |
| $Ba_{0,3}Sr_{0,7}NiO_3$               | Ni-MG-5      | 0,7                  | 0,3 | 1,0 | 0,0 |



## 4.2.- Análisis Estructural

### 4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja, FTIR

La figura 13 muestra los espectros infrarrojos de los óxidos sintetizados, a partir de la síntesis por combustión en solución, asistida por microondas. En la tabla 6 se observa la asignación de las bandas de los espectros infrarrojos obtenidos.



**Figura 13.** Espectros infrarrojos (en KBr) de los óxidos tipo Perovskita sintetizados.

La banda que aparece en  $3401,5 \text{ cm}^{-1}$  es debido a vibraciones tipo estiramientos de tensión simétricos y asimétricos del grupo O-H, referidas a moléculas de agua coordinadas en los sólidos, derivadas del proceso de síntesis del material [32,48]. En  $2925$  y  $2854 \text{ cm}^{-1}$  se observan dos picos de baja intensidad debido a las vibraciones de tensión  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$  con hibridación  $\text{sp}^3$ , los cuales se derivan de un exceso de combustible durante el proceso de



síntesis [49]. La señal alrededor de los  $1625,7 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación asimétrica del ion carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) [50]. La banda en  $1450,8 \text{ cm}^{-1}$  es debido a vibraciones de estiramiento asimétrico de grupos nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) procedentes de la síntesis y/o carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) absorbidos de la atmósfera [51,52,53,54].

**Tabla 6.** Asignación de las bandas del infrarrojo de los óxidos mixtos tipo Perovskitas.

| $\nu$ (Ref.) $\text{cm}^{-1}$ | $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Enlace                    | Asignación   |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| 3440                          | 3401,5                     | O–H                       | Estiramientos de tensión simétricos y asimétricos del grupo O-H.   |
| 3050-2870                     | 2925-2854                  | $\text{CH}_2\text{--C=O}$ | Vibraciones de tensión $\text{--CH}_2\text{--C=O}$ .   |
| 1650-30                       | 1625,7                     | $\text{COO--M}$           | Deformación asimétrica del ion carboxilato ( $\text{COO--M}$ ).  |
| 1470-40                       | 1450,8                     | N–O/C–O                   | Vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y/o ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) absorbido de la atmósfera. |
| 1384                          | 1384                       | N–O                       | Tensión simétrica de $\text{NO}_2$ (enlace N-O).   |
| 1040                          | 1091,6                     | C–O                       | Flexión en el plano del enlace C-O.  |
| 1025                          | 1024,5                     | C–H                       | Flexiones fuera del plano del enlace C-H.  |
| <b>Metal-O</b>                |                            |                           |  |
| 862                           | 872,6                      | Sr–O                      | Vibraciones de flexión del enlace Sr-O octaédrico.   |
| 864                           | 858,14                     | Ba–O                      | Vibración de tensión del enlace Ba-O.  |
| 660                           | ~640                       | Sr–O                      | Vibración de estiramiento Sr-O.  |
| 660                           | ~630                       | Ni–O                      | Vibraciones del enlace Ni-O.   |
| 558                           | ~600                       | Fe–O                      | Vibraciones de flexión del enlace Fe-O en la estructura octaédrica $\text{MO}_6$ .   |
| 470                           | ~451                       | Ni–O                      | Vibración del enlace Ni-O.   |

El pico cercano a los  $1384 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión simétrica del enlace N-O ( $\text{NO}_2$ ) asociado a compuestos de coordinación bidentados [55]. La señal a  $1091,6 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a modos de flexión en el plano del enlace C–O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, y la banda en  $1024,5 \text{ cm}^{-1}$  se debe a flexiones fuera del plano del enlace C–H, presentes en todos los precursores y que contienen información sobre el  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado en el durante la síntesis al ajustar el pH [56].

En  $872,6 \text{ cm}^{-1}$  aparece un pico correspondiente a la vibración de flexión del enlace Sr-O perteneciente a un sitio octaédrico [39,57]. Entre  $858,14 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda debido a



vibraciones de tensión del enlace Ba-O [58]. La señal ubicada en  $640\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Sr-O [59]. El pico a longitud de onda  $\sim 630\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de la fase cúbica centrada en la cara Ni-O [60] y en  $600\text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones de flexión del enlace Fe-O en la estructura octaédrica  $\text{MO}_6$ ; la intensidad de esta banda disminuye al aumentar la sustitución del hierro [61]. Finalmente, el pico ubicado a bajo número de onda, es decir, a  $451\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones asimétricas del enlace Ni-O [62].

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

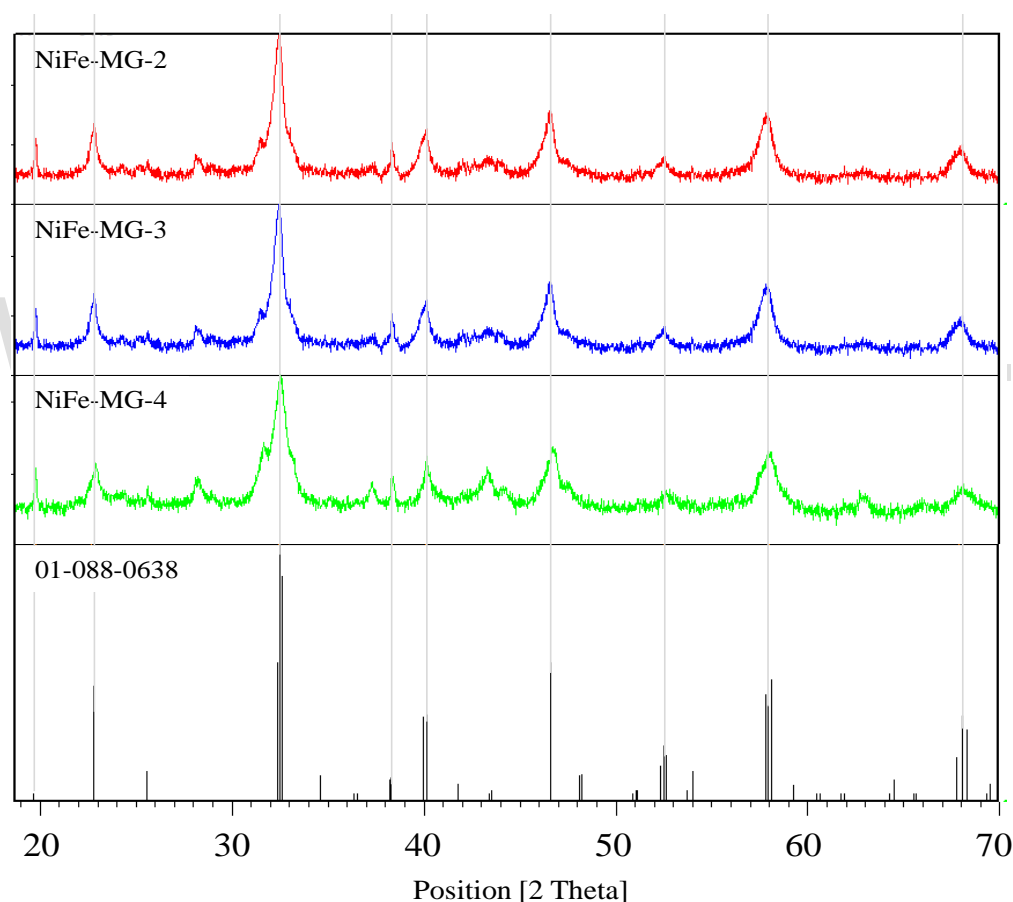




### 4.3.- Difracción de Rayos X, DRX

#### 4.3.1.- Identificación de la Fase Cristalina

La figura 14 muestra los patrones de difracción de los sólidos obtenidos a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS), empleando radiación microondas. Para poder identificar por comparación la(s) fase(s) presente(s) en los óxidos sintetizados, se utilizó el software X'Pert HighScore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD.



**Figura 14.** Patrones de difracción de los óxidos sintetizados. (a) NiFe-MG-2; (b) NiFe-MG-3; (c) NiFe-MG-4; (d) Ficha: 01-088-0638 ( $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ ).

La fase que predomina en todos los sólidos es la Perovskita ortorrómbica (grupo espacial: *Pnma*) óxido de lantano hierro y níquel,  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ , identificada con la ficha 01-088-



0638 [63]. La formación de la fase Perovskita, se ve favorecida en los sólidos preparados, debido a que se alcanzan mayores temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a la formación de la fase Perovskita [64].

#### 4.3.2.- Cálculo del Tamaño del Dominio Cristalino (Ec. de Scherrer)

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos X, se determinó el tamaño de dominio cristalino en los 3 óxidos sintetizados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 10) [65]. Esta ecuación relaciona el ancho existente del pico y la intensidad de ellos con el tamaño de los dominios; el ancho del pico integrado (FWHM) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal ( $\beta$ ). Para realizar este cálculo se seleccionó el pico de mayor intensidad de la fase dominante presente en los óxidos obtenidos (ver figura 15, data en anexo 2).

$$\beta = \frac{0.89 \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos 2\theta} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde;

$\beta$  es el tamaño de dominio del cristal.

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ) en nm.

$FWHM(S)$  es el ancho a la altura media del pico de difracción en el ángulo  $\theta$ .

$$FWHM(S) = \frac{SF \times \text{Área}}{\text{Altura}} \quad \text{Ec. 12}$$

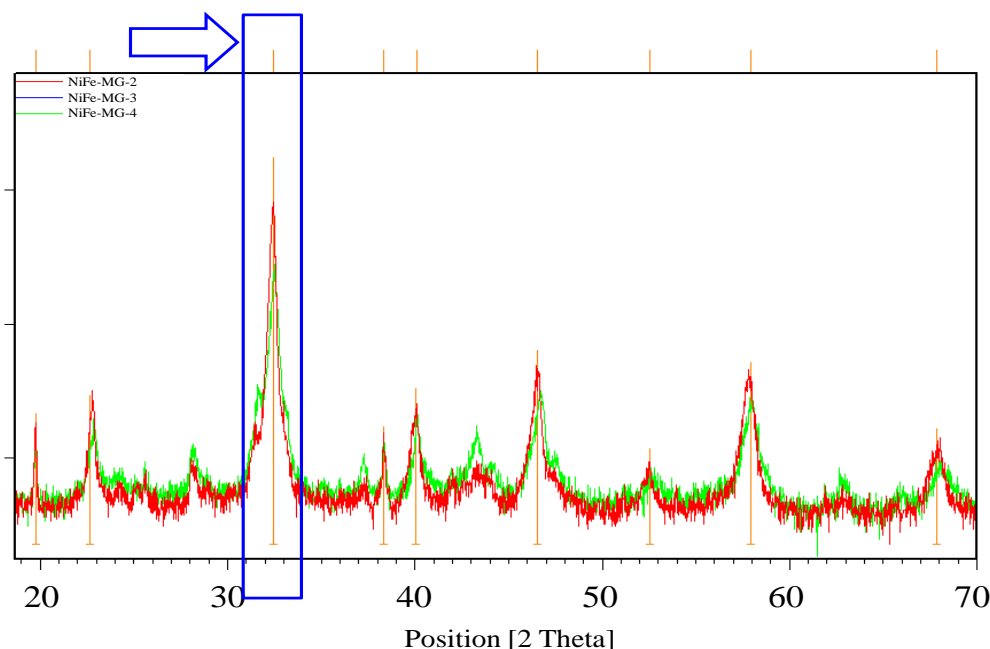
Donde;

$SF$  es una constante relacionada con la forma del perfil y es  $\sim 0.85$ .

$\text{Área}$  es la suma de la intensidad neta de todos los puntos que forman el pico de difracción.

$\text{Altura}$  es la altura del pico de difracción en el ángulo  $\theta$ .

Para todos los casos se empleó la línea (103) del patrón de difracción.



**Figura 15.** Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito.

**Tabla 7.** Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino.

| Código           | SF   | Área   | Altura  | k    | $\lambda$ (Cu) | 2 $\theta$ | cos2 $\theta$ | FWHM(S)  | $\beta$ (nm) |
|------------------|------|--------|---------|------|----------------|------------|---------------|----------|--------------|
| <b>NiFe-MG-2</b> | 0.85 | 352,74 | 1017,94 | 1    | 1.54           | 32,460     | 0.50270       | 0,519800 | <b>5,89</b>  |
|                  | 0.85 | 352,74 | 1017,94 | 0.89 | 1.54           | 32,460     | 0.50270       | 0,294545 | <b>9,26</b>  |
| <b>NiFe-MG-3</b> | 0.85 | 190,36 | 1023,13 | 1    | 1.54           | 32,433     | 0.52628       | 0,279100 | <b>10,48</b> |
|                  | 0.85 | 190,36 | 1023,13 | 0.89 | 1.54           | 32,433     | 0.52628       | 0,158148 | <b>16,47</b> |
| <b>NiFe-MG-4</b> | 0.85 | 335,18 | 666,64  | 1    | 1.54           | 32,535     | 0.43652       | 0,754200 | <b>4,68</b>  |
|                  | 0.85 | 335,18 | 666,64  | 0.89 | 1.54           | 32,535     | 0.43652       | 0,427372 | <b>7,35</b>  |

En la tabla 7 se muestran los tamaños del dominio cristalino, determinados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 11 y 12), en la cual se puede observar que los sólidos preparados tienen un tamaño promedio por debajo del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.



#### 4.4.- Test Catalítico

##### 4.4.1.- Test Catalítico para RSM

##### 4.4.1.1.- Balance de masas

Supóngase que el reactivo A tiene una conversión a productos de la siguiente manera:



En un sistema de lecho fijo la velocidad de acumulación del reactivo A en el sistema, depende de la diferencia entre flujo molar de A en la entrada del reactor ( $F_{AO}$ ) y el flujo molar de A en la salida del reactor ( $F_{AE}$ ).

La acumulación de los productos está relacionada a la velocidad de reacción ( $r'_A$ ) y a la masa del catalizador ( $w$ ) a partir de la Ec. 13 y 14,

$$[F_{AO}] - [F_{AE}] - \left[ \left( \frac{\text{Velocidad Rx}}{\text{masa catalizador}} \right) \text{masa catalizador} \right] = [\text{velocidad acumulación}] \quad \text{Ec. 13}$$

$$[F_{AO}] - [F_{AE}] - [r'w] = [\text{velocidad acumulación}] \quad \text{Ec. 14}$$

En el estado estacionario la velocidad de acumulación es igual a cero (Ec. 15),

$$[F_{AO}] - [F_{AE}] - [r'w] = 0 \quad \text{Ec. 15}$$

##### 4.4.1.2.- Velocidad de la Reacción

De la Ec. 15 puede obtenerse la velocidad de la reacción,  $r'$  (Ec. 16),

$$r' = \frac{[F_{AO}] - [F_{AE}]}{w} \quad \text{Ec. 16}$$



En términos de concentraciones, la Ec. 16 se transforma en la Ec. 17:

$$r' = \frac{v_0 C_{AO} - v C_{AE}}{w} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde,

$v_0$  = flujo volumétrico de A en la entrada del reactor

$v$  = flujo volumétrico de A en la salida del reactor

$C_{AO}$  = concentración de A en la entrada del reactor

$C_{AE}$  = concentración de A en la salida del reactor

Tanto  $v_0$  como  $v$ , son muchos más fáciles de medir experimentalmente. Las  $C_{AO}$  y  $C_{AE}$  se pueden medir mediante Cromatografía de Gases, *CGases*, en línea al reactor. La Ec. 17 puede reescribirse (Ec. 18),

$$r' = \frac{[F_{AO}]}{w} - \frac{[F_{AE}]}{w} \quad \text{Ec. 18}$$

Conocida la velocidad espacial,  $VE$  (Ec. 19), se sustituye en la anterior, quedando la Ec. 20:

$$VE = \frac{[F_{AO}]}{w} \quad \text{Ec. 19}$$

$$r' = VE - \frac{[F_{AE}]}{w} \quad \text{Ec. 20}$$

La fracción molar,  $X$ , convertida de A, será entonces (Ec. 21):

$$X = 1 - \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde,

$\text{moles}_{AE}$  = moles de A en la entrada del reactor

$\text{moles}_{AO}$  = moles de A en la salida del reactor

El cociente entre los moles de A en la entrada y la salida del reactor (en la Ec. 21), es la fracción de A sin reaccionar; por lo que  $F_{AO}$  es producto de  $F_{AE}$  por este coeficiente (Ec. 22):



$$[F_{AE}] = [F_{AO}] \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \quad \text{Ec. 22}$$

Al sustituir la Ec. 22 en la Ec. 20 se tiene,

$$r' = VE - \frac{[F_{AO}]}{w} \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} = VE - VE \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \quad \text{Ec. 23}$$

Usando la Ec. 21 en la Ec. 23, se obtiene la velocidad de la reacción en términos de fracción molar del producto A (Ec. 25),

$$r' = VE \left( 1 - \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}} \right) \quad \text{Ec. 24}$$

$$\mathbf{r' = VE \cdot X} \quad \text{Ec. 25}$$

La Ec. 25 se puede usar para calcular directamente  $r'$  a partir de un  $VE$  dado; también se podría calcular graficando la fracción convertida  $X$  en función de  $1/VE$ ; la pendiente sería  $r'$ .

Si se asume que:

$$\text{Conversión (\%)} = X \cdot 100 \quad \text{Ec. 26}$$

Si se convierte la velocidad espacial ( $VE$ ) a moles (usando el volumen molar de un gas ideal), luego, se lleva a segundos y se considera que la composición de la mezcla alimentada al reactor es 50:50  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , sólo la mitad de los moles corresponden a metano, por lo que se requiere multiplicar por 0.5 para obtener la velocidad espacial del metano ( $VE_{\text{CH}_4}$ ).

$$VE = \left[ \frac{120.000 \text{ mL/g} \cdot \text{h}}{22400 \text{ mL}} \cdot (1 \text{ mol}) \right] \cdot \left[ \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right] \cdot \left[ \frac{1}{2} \right] = 7,44 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \cdot \text{s} \quad \text{Ec. 27}$$

Los resultados de estos trabajos, se muestran en la tabla 8,



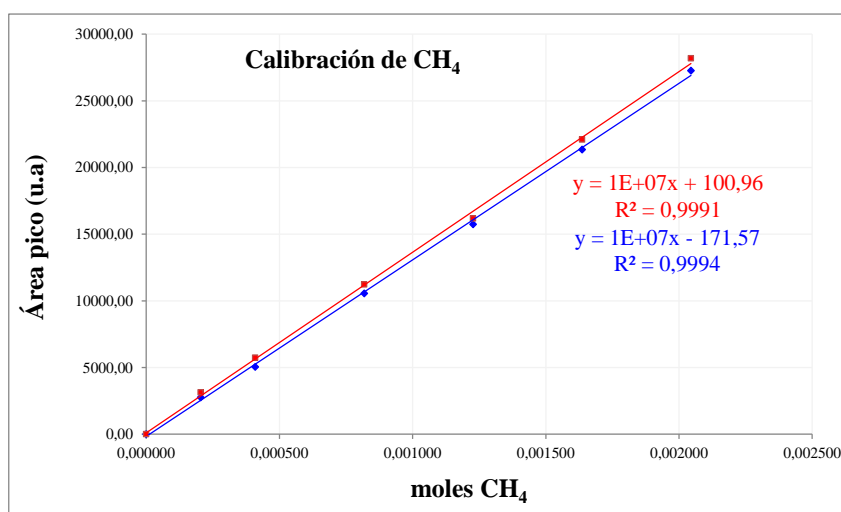
**Tabla 8.** Transformación de las unidades de la VE para el metano.

| VE (mL/g.h) | VE <sub>CH4</sub> (mol/g.s) |
|-------------|-----------------------------|
| 120.000     | 7,44x10 <sup>-4</sup>       |
| 160.000     | 9,91x10 <sup>-4</sup>       |
| 240.000     | 1,49x10 <sup>-3</sup>       |

#### 4.4.1.3.- Calibración del Sistema de Reacción

##### CALIBRADO ANALÍTICO

Inicialmente se determinaron los coeficientes de respuesta del detector TCD, para los compuestos involucrados en la reacción de RSM. Esto se llevó a cabo inyectando distintos volúmenes por triplicado de cada compuesto a presión atmosférica a través del sistema de reacción (desde 0 hasta 100 mL), empleando un gas inerte de arrastre. Para transformar los volúmenes de los gases a moles se usó la ecuación de gases ideales. En la figura 16 se muestran las curvas de calibrado para los gases involucrados en esta reacción.



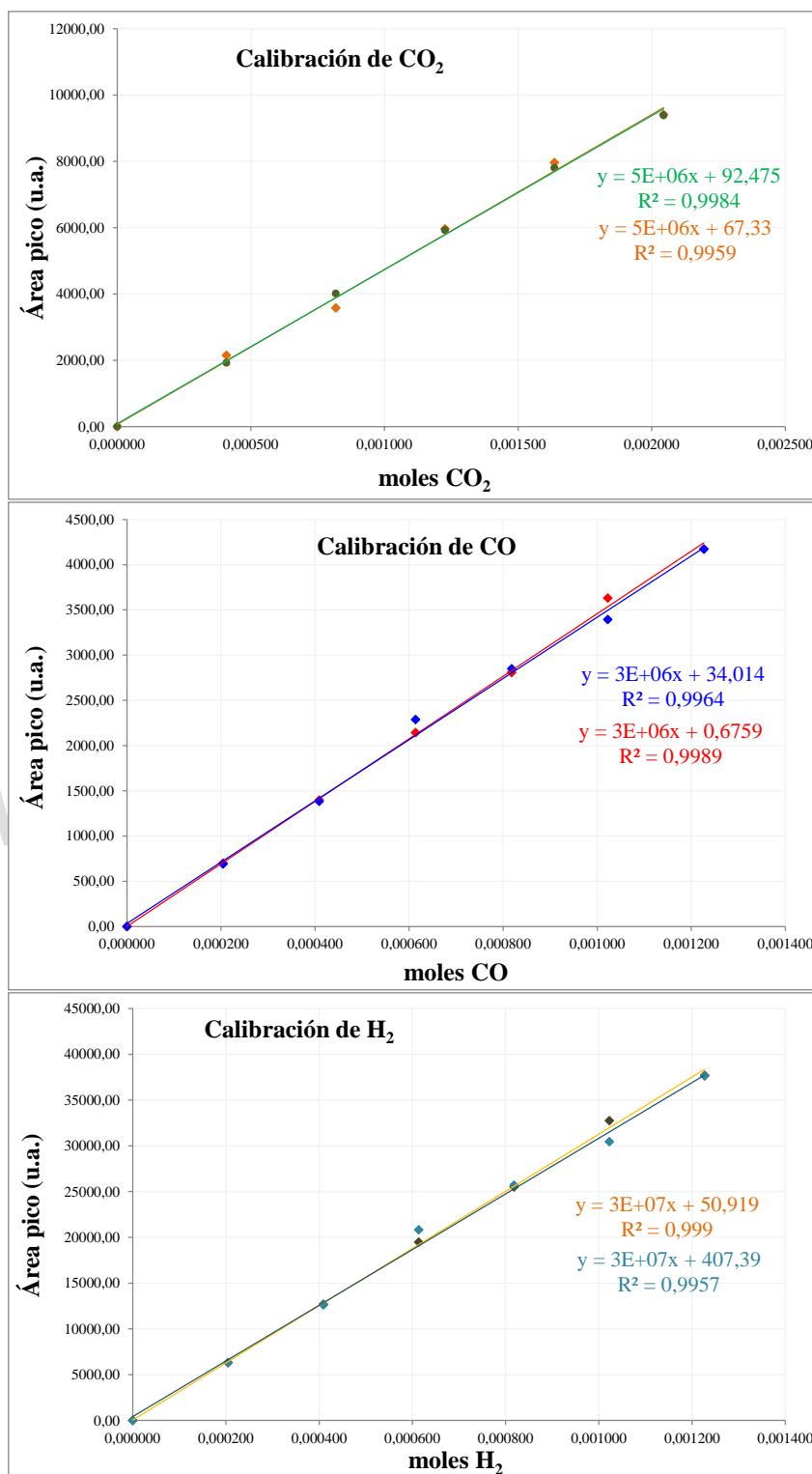


Figura 16. Curva de calibrado para los gases involucrados en la reacción de RSM (reactivos CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub>, y productos CO / H<sub>2</sub>).





Los parámetros obtenidos de la calibración de los gases que forman parte de la reacción de reformado seco de metano, se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.** Parámetros de la Calibración de los distintos gases de la reacción de RSM.

| Compuesto       | Parámetros de la Calibración (Ascendente)  |                       |         |
|-----------------|--|-----------------------|---------|
|                 | $r^2$                                      | M                     | b       |
| CH <sub>4</sub> | 0,9994                                     | $1,00 \times 10^{+7}$ | 171,57  |
| CO <sub>2</sub> | 0,9959                                     | $5,00 \times 10^{+6}$ | 67,33   |
| CO              | 0,9990                                     | $3,00 \times 10^{+6}$ | 0,6759  |
| H <sub>2</sub>  | 0,9990                                     | $3,00 \times 10^{+7}$ | 50,919  |
| Compuesto       | Parámetros de la Calibración (Descendente) |                       |         |
|                 | $r^2$                                      | m                     | b       |
| CH <sub>4</sub> | 0,9991                                     | $1,00 \times 10^{+7}$ | 100,96  |
| CO <sub>2</sub> | 0,9984                                     | $5,00 \times 10^{+6}$ | 92,48   |
| CO              | 0,9964                                     | $3,00 \times 10^{+6}$ | 17,3450 |
| H <sub>2</sub>  | 0,9957                                     | $3,00 \times 10^{+7}$ | 229,115 |

*m (pendiente) b (corte)*

**Tabla 10.** Respuesta del TCD respecto al CO, para todos los gases del RSM.

| Compuesto       | Respuesta TCD relativa al CO |
|-----------------|------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 1,26                         |
| H <sub>2</sub>  | 8,29                         |
| CH <sub>4</sub> | 3,76                         |
| CO              | 1,00                         |

#### 4.4.1.4.- Calibración de los parámetros de reacción

Para determinar parámetros relevantes en *CGases*, como los rangos de temperatura y velocidad espacial para un régimen cinético en la reacción, es decir donde la conversión está limitada por la velocidad de la transformación química y no por la termodinámica, se aplicaron varios experimentos preliminares.



Estos experimentos permitieron concluir que las mejores condiciones para estudiar la cinética en los catalizadores propuestos en el sistema de reacción utilizado, son las que se muestran en la tabla 10.

**Tabla 11.** Condiciones reales del análisis, obtenidas por trabajo experimental.

| Masa del catalizador (g) | Flujo total (mL/min) | Rango Temperatura (°C) | Rango VE (mL/g.h) |
|--------------------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| ≥ 0,030                  | ≥ 50                 | 700                    | 120.000           |

#### 4.4.1.5.- Procedimiento Experimental

##### *Condiciones de Pretratamiento.*

Se colocaron 30 mg de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U y se procedió a realizar el pretratamiento del sólido pasando hidrógeno molecular ( $H_{2(g)}$ ), a razón de 30 mL por minuto, desde temperatura ambiente hasta 700 °C (temperatura de la reacción de RSM), donde permaneció durante 15 minutos.

##### *Condiciones del sistema de Reacción.*

Posteriormente, se dejó pasar la mezcla de reacción compuesta por los gases metano y dióxido de carbono, con un flujo total de 40 mL/min a través del lecho catalítico (20  $CH_4$  / 20  $CO_2$ ). El catalizador (óxido sintetizado) fue sometido a una rampa de calentamiento desde una temperatura fija de reacción (700 °C), donde permaneció unas tres (3) horas.

El siguiente esquema muestra el ciclo de análisis estudiado (ver figura 17).

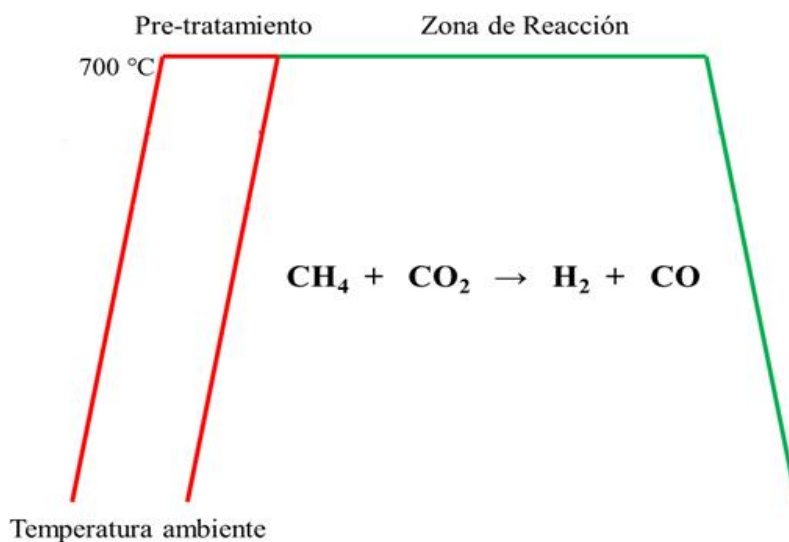
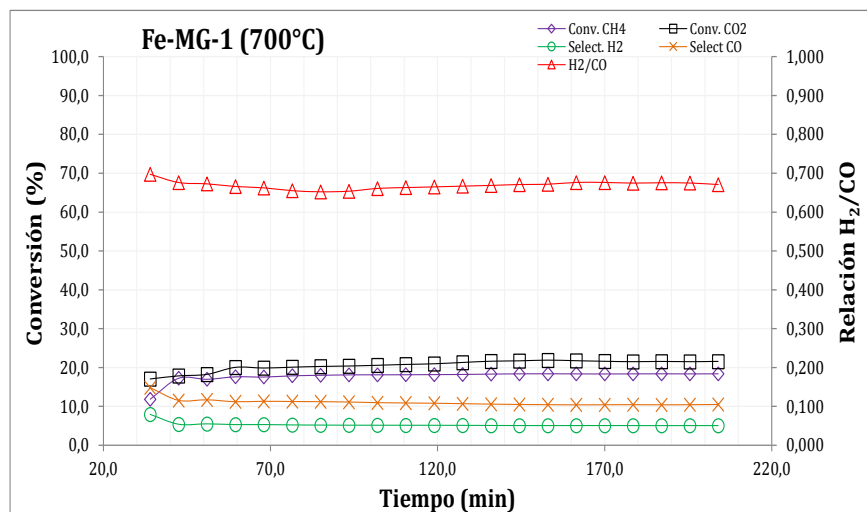
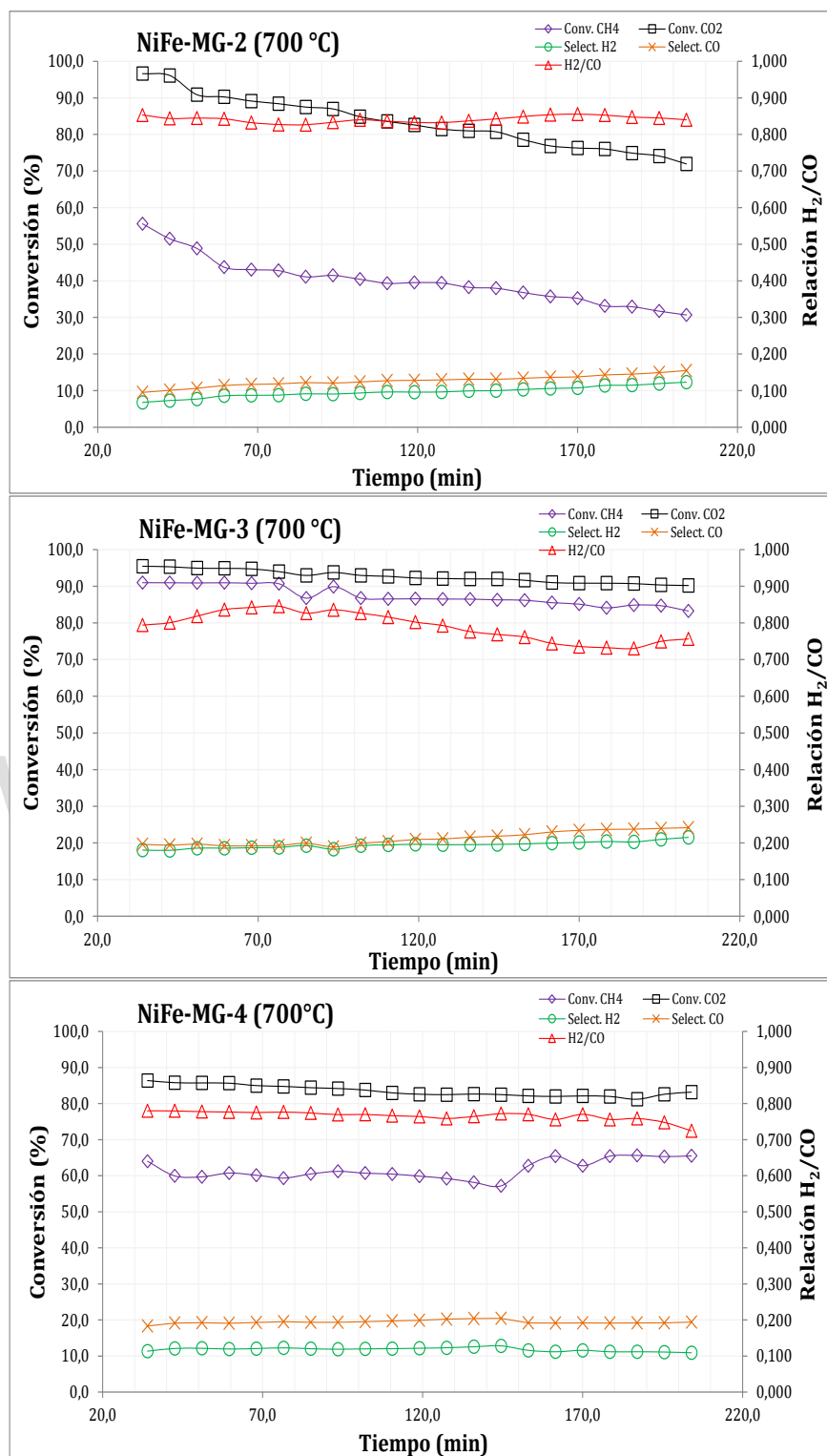


Figura 17. Ciclo térmico de análisis en la reacción de Reformado seco de Metano.

#### 4.4.1.6.- Test de Reformado seco de Metano

El test catalítico de la reacción de reformado seco de metano, se realizó a la temperatura de 700 °C para todas las muestras. Las conversiones de metano (CH<sub>4</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), las selectividades hacia gas de síntesis (mezcla CO + H<sub>2</sub>), además de la relación molar de los productos de la reacción (H<sub>2</sub>/CO), para los catalizadores de la serie Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, se muestran en la figura 18 (tablas de datos en el anexo 3).





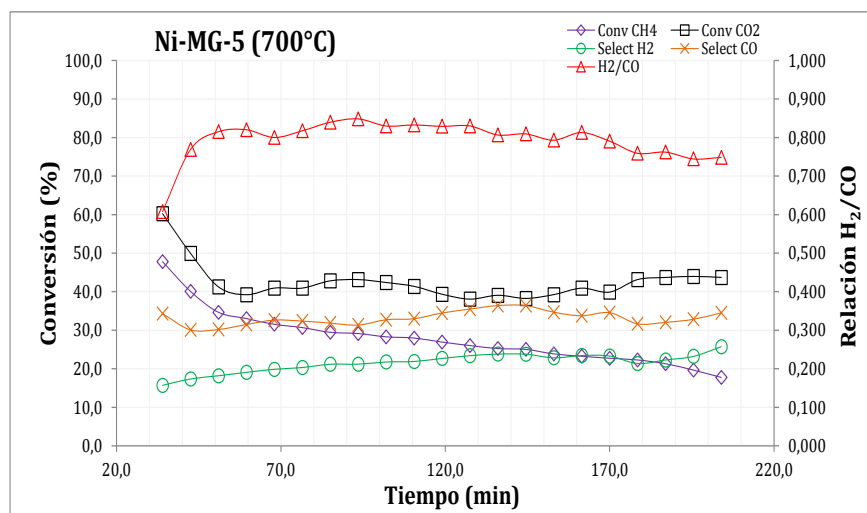
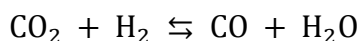


Figura 18. Conversiones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, Selectividad de Syngas y relación H<sub>2</sub>/CO, para las Perovskitas tipo Ba<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 700 °C.

El test catalítico para las Perovskitas de la serie Ba<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 700 °C, muestran que la sustitución parcial del hierro por el níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción de reformado seco de metano a gas de síntesis (ver figura 18). Todos los catalizadores muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono. La estabilidad se relaciona con tamaño pequeño de partículas metálicas (Ni y Fe) obtenidas, así como a sitios metálicos con fuertes interacciones con la estructura (a altas temperaturas) [65,66].

La conversión de dióxido de carbono se favorece respecto del metano en todos los sólidos estudiados, debido probablemente a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, en la cual el CO<sub>2</sub> reacciona con el hidrógeno formado, para producir monóxido de carbono y vapor de agua.



La relación molar H<sub>2</sub>/CO muestra valores por debajo de la unidad, esto quizás se debe principalmente a la reacción inversa de desplazamiento de agua, que provoca un aumento en



la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación  $H_2/CO$  final del gas de síntesis, correspondiente a la estequiometría de la reacción de reformado seco de metano [67,68]. Los porcentajes de selectividad bajos se deben posiblemente a las condiciones extremas del análisis y a reacciones secundarias que compiten por los sitios metálicos del catalizador.

Los catalizadores de la serie  $Ba_{0.3}Sr_{0.7}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  con la mayor conversión de metano para el reformado seco de metano a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , son la perovskita 3 (NiFe-MG-3), con un 87,37 % y la perovskita 4 (NiFe-MG-4), con un 61,62 % respectivamente. Es posible que exista un efecto sinérgico entre los metales Ni y Fe que mejora las propiedades del sitio activo metálico.

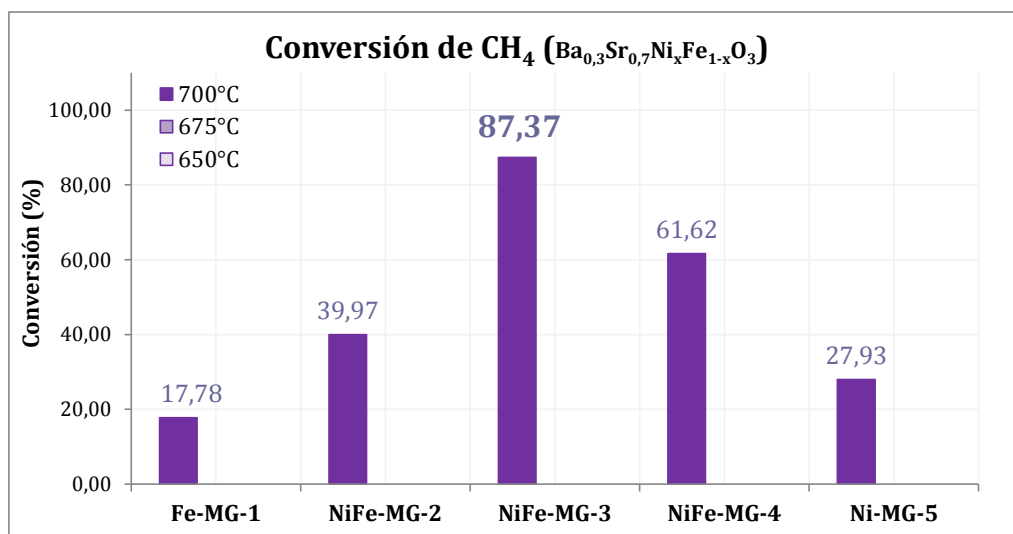
#### 4.4.1.7.- Test Catalítico promedio

Los datos cromatográficos obtenidos pueden compararse entre sí, para ello se determinó un promedio de cada grupo de medidas a la temperatura de reacción, y se graficaron los resultados.

##### 4.4.1.7.1.- Conversión PROMEDIO de Metano

Las conversiones promedio de metano para los catalizadores de la serie  $Ba_{0.3}Sr_{0.7}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  a  $700^\circ\text{C}$ , se muestran en la figura 19 (data en anexo 4).

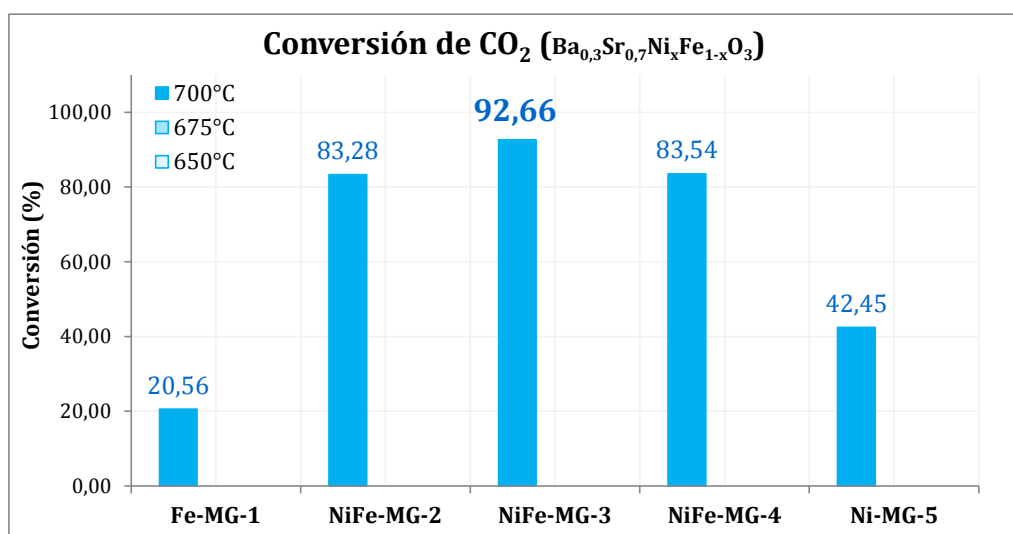
En estas gráficas se observa que, la conversión tiende a aumentar al incrementarse la fracción de níquel presente en los catalizadores, hasta una proporción igual de Ni y Fe (0.5 / 0.5); es posible que cierta cantidad de níquel metálico tenga una fuerte interacción con la estructura de la Perovskita, que favorezca la actividad catalítica hacia el craqueo del hidrocarburo (metano) y además, sea resistente a la deposición de carbono [66].



**Figura 19.** Conversiones promedio de metano, para las Perovskitas de la serie Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 700 °C.

#### 4.4.1.7.2.- Conversión PROMEDIO de Dióxido de Carbono

Las conversiones promedio de dióxido de carbono para los catalizadores de la serie Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 700°C, se muestran en la figura 20 (data en anexo 4).



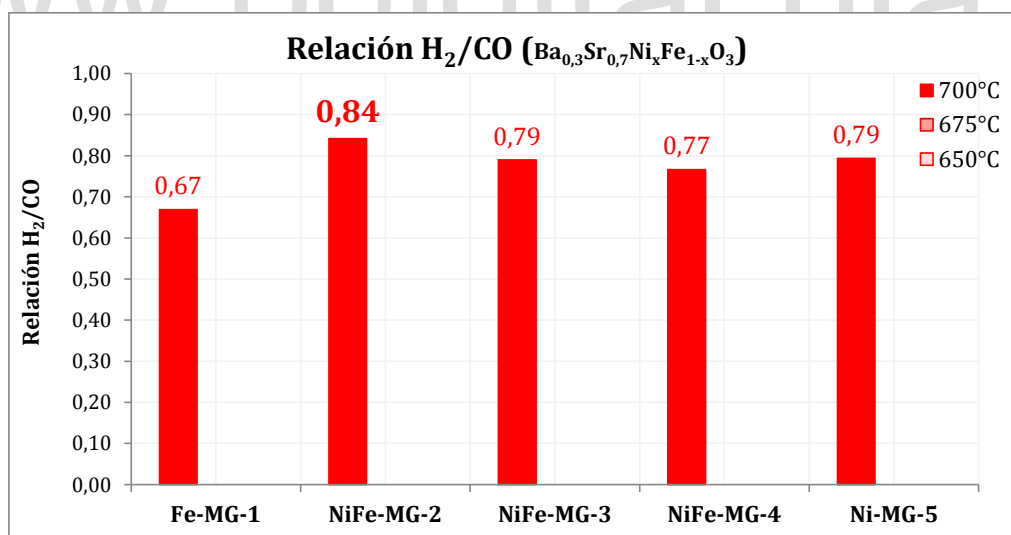
**Figura 20.** Conversiones promedio de CO<sub>2</sub>, para las Perovskitas de la serie Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 700 °C.



La conversión de dióxido de carbono es favorecida respecto del metano, en todos los catalizadores preparados, debido muy probablemente a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua [26]. Aquellos sólidos donde están presentes ambos metales de transición (Fe y Ni) muestran conversiones promedio cercanas al 100 %, indicando que la reacción colateral de desplazamiento de vapor de agua, está presente y tiene una mayor incidencia, en comparación con aquellos catalizadores donde sólo se encuentran los metales individuales; sin embargo, no parece afectar la conversión del metano.

#### 4.4.1.7.3.- Relación PROMEDIO H<sub>2</sub>/CO

Las relaciones promedio (H<sub>2</sub>/CO) para los catalizadores de la serie Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 700°C, se muestran en la figura 21 (data en anexo 4).



**Figura 21.** Relaciones promedio de H<sub>2</sub>/CO, para las Perovskitas de la serie Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> a 700 °C.

Todas las relaciones molares promedio (H<sub>2</sub>/CO) de las Perovskitas utilizadas, muestran valores por debajo de la unidad, indicando que la reacción de reformado de metano ocurre simultáneamente con la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua; este hecho





induce un aumento en la cantidad de monóxido de carbono (CO) y por tanto, una disminución de la relación  $H_2/CO$  final [67,68].

#### 4.4.1.7.4.- Selectividad PROMEDIO a Gas de Síntesis ( $H_2+CO$ )

Las Selectividades promedio a Gas de Síntesis, para los catalizadores de la serie  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  a  $700^\circ C$ , se muestran en la figura 22 (data en anexo 4). La selectividad a la mezcla de los productos deseados, *Syngas* ( $H_2+CO$ ), presenta valores cercanos al 60 % para la perovskita Ni-MG-5 (54.76 %) y la perovskita NiFe-MG-3 (40.61 %); el resto presenta un porcentaje de selectividad bajo, debido posiblemente a las condiciones extremas del análisis y a reacciones secundarias que compiten por los sitios metálicos de estos catalizadores.

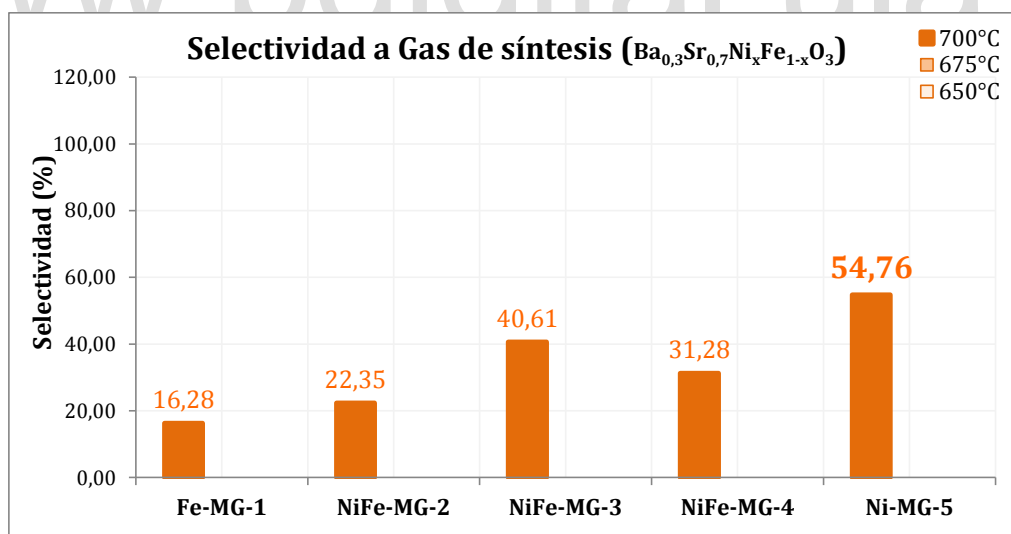


Figura 22. Selectividad a gas de síntesis, para las Perovskitas de la serie  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  a  $700^\circ C$ .



## Conclusiones

- Se prepararon óxidos mixtos tipo Perovskitas a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS); esta metodología permitió obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y económica.
- La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) mostró la presencia de los modos vibraciones características de interacciones Metal - Oxígeno, a baja longitud de onda ( $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), solapados unas con otras, que muestran la presencia de estos metales en el catalizador heterogéneo sintetizado.
- Los patrones de difracción de las 3 muestras bimetálicas, (NiFe-MG2, NiFe-MG3, NiFe-MG4) mostraron la presencia de una fase mayoritaria, correspondiente a un óxido mixto tipo Perovskita, ortorrómbica (grupo espacial: *Pnma*) óxido de lantano hierro y níquel,  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ , codificada con el número 01-088-0638, e identificada por comparación con la base de datos PDF2-2004 de la ICDD.
- A partir de la difracción de rayos X se logró determinar un estimado del tamaño del dominio cristalino para el máximo de difracción, encontrando que estos sólidos presentan valores por debajo de los 20 nm, pudiéndose afirmar la presencia de nanopartículas en la estructura de los materiales.
- El estudio catalítico para la reacción de reformado seco de metano, evidenció que la sustitución parcial del hierro por el níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción a gas de síntesis. La mayoría de las perovskitas (utilizadas como catalizadores) muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono.
- El orden de conversión promedio de metano (en la reacción RSM), para los catalizadores obtenidos fue:

|           |   |           |   |           |
|-----------|---|-----------|---|-----------|
| NiFe-MG-3 | > | NiFe-MG-4 | > | NiFe-MG-2 |
| (87,54 %) |   | (61,14 %) |   | (39,97 %) |
| (700 °C)  |   | (700 °C)  |   | (700 °C)  |



Existe un efecto sinérgico entre los metales Ni y Fe que mejora las propiedades del sitio activo, mejorando las conversiones del hidrocarburo.

- La conversión de dióxido de carbono, se ve favorecida en el sistema de reacción, debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas, como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, en la cual el  $\text{CO}_2$  reacciona con el hidrógeno formado, para producir monóxido de carbono y vapor de agua.
- Todas las relaciones molares ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) en el reformado de metano, muestran valores por debajo de la unidad, ratificando la presencia (de manera simultánea al RSM), de la reacción inversa de desplazamiento de agua, que provoca un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  final del gas de síntesis.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



## Recomendaciones

- Modificar la composición de los catalizadores, variando la del elemento A (alcalino, alcalinotérreo, lantánido), manteniendo constante la de los metales de transición, para así poder determinar con mayor precisión su efecto en el test catalítico.
- Realizar un estudio textural más detallado de los catalizadores, tratando de construir las isotermas de adsorción desorción, para así conocer la porosidad de los sólidos sintetizados (isotermas de BET).
- Realizar análisis químicos cuantitativos que otorguen información más precisa y detallada de las Perovskitas obtenidas, por ejemplo, estudios como área superficial por punto único, Microscopia electrónica de barrido (MEB), gravimetría y métodos húmedos.
- Estudiar la conversión de otros gases de efecto invernadero, diseñando, sintetizando, caracterizando y evaluando catalizadores heterogéneos que permitan buscar una alternativa para convertirlos en gases menos tóxicos para el medio ambiente.
- Probar los sólidos como catalizadores en el RSM a distintas temperaturas de reacción, para así poder determinar la energía de activación de esta reacción.



**Anexos** [www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



**Anexos**

**Anexo 1.** Cálculos estequiométricos de la composición de las Perovskitas.

Para preparar 2,0 g de la Perovskita a estudiar, se realizaron los siguientes cálculos:

1.1.- Peso Molecular de los precursores metálicos, glicina, otros.

$$P.M._{Perovskita} = \sum (P.A._{elemento}) (\partial_{elemento})$$

**Tabla 12.** Data de los cálculos estequiométricos del PM de la Perovskita deseada.

| Código    | Ba (1-y) | Sr (y) | Ni (1-x) | Fe (x) | P.M. (AABO <sub>3</sub> ) |
|-----------|----------|--------|----------|--------|---------------------------|
| Fe-MG-1   | 0,7      | 0,3    | 0        | 1      | 226,24                    |
| NiFe-MG-2 | 0,7      | 0,3    | 0,3      | 0,7    | 227,10                    |
| NiFe-MG-3 | 0,7      | 0,3    | 0,5      | 0,5    | 227,67                    |
| NiFe-MG-4 | 0,7      | 0,3    | 0,7      | 0,3    | 228,25                    |
| Ni-MG-5   | 0,7      | 0,3    | 1        | 0      | 229,10                    |

1.2.- Relación molar Precursor/Me/Perovskita, para determinar la masa de nitrato a utilizar.

$$\frac{moles_M}{moles_{prec.}} = \frac{1}{1} \Rightarrow moles_M = moles_{prec.} \quad \frac{moles_M}{moles_{ABO_3}} = \frac{\partial_M}{1} \Rightarrow moles_M = \partial_M moles_{ABO_3}$$

$$\frac{m_M}{P.A._M} = \frac{m_{NO_3^-}}{P.M._{NO_3^-}} \quad \frac{m_M}{P.A._M} = \partial_M \frac{m_{ABO_3}}{P.M._{ABO_3}}$$

$$m_{NO_3^-} = \partial_M \cdot m_{ABO_3} \cdot \frac{P.M._{NO_3^-}}{P.M._{ABO_3}}$$

**Tabla 13.** Data de los cálculos estequiométricos de la masa de los precursores metálicos.

| Masa:    | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O | Masa (Total) |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|--------------|
| Sólido 1 | 1,617                             | 0,561                             | 0,000  | 3,569  | 5,747        |
| Sólido 2 | 1,611                             | 0,559                             | 0,768  | 2,489  | 5,427        |
| Sólido 3 | 1,607                             | 0,558                             | 1,277  | 1,773  | 5,214        |
| Sólido 4 | 1,603                             | 0,556                             | 1,783  | 1,061  | 5,003        |
| Sólido 5 | 1,597                             | 0,554                             | 2,537  | 0,000  | 4,688        |



**Anexo 2.** Datos de los Patrones de Difracción de las Perovskitas  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$

**Tabla 14.** Data DRX para la Perovskita  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ . Código: NiFe-MG-2.

| No. | Position<br>[°2Theta] | FWHM<br>[°2Theta] | Área<br>[cts °2Th.] | d-spacing<br>[Å] | Height<br>[cts] | Rel. Int.<br>[%] |
|-----|-----------------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 1   | 19,756                | 0,0794            | 6,9                 | 4,49382          | 130,45          | 12,82            |
| 2   | 22,660                | 0,0100            | 1,68                | 3,92412          | 167,50          | 16,45            |
| 3   | 32,460                | 0,5198            | 352,74              | 2,75831          | 1017,94         | 100,00           |
| 4   | 38,363                | 0,1634            | 11,88               | 2,34641          | 109,00          | 10,71            |
| 5   | 40,081                | 0,2442            | 44,27               | 2,24971          | 181,31          | 17,81            |
| 6   | 46,566                | 0,2770            | 75,77               | 1,95036          | 273,52          | 26,87            |
| 7   | 52,519                | 0,0658            | 4,95                | 1,74245          | 75,20           | 7,39             |
| 8   | 57,960                | 0,6192            | 149,76              | 1,59118          | 241,87          | 23,76            |
| 9   | 67,855                | 0,1501            | 15,78               | 1,38125          | 105,10          | 10,32            |

**Tabla 15.** Data DRX para la Perovskita  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ . Código: NiFe-MG-3.

| No. | Position<br>[°2Theta] | FWHM<br>[°2Theta] | Área<br>[cts °2Th.] | d-spacing<br>[Å] | Height<br>[cts] | Rel. Int.<br>[%] |
|-----|-----------------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 1   | 19,775                | 0,0786            | 10,24               | 4,48966          | 130,32          | 12,74            |
| 2   | 22,760                | 0,2833            | 37,58               | 3,90711          | 198,99          | 19,45            |
| 3   | 32,433                | 0,2791            | 190,36              | 2,76059          | 1023,13         | 100,00           |
| 4   | 38,340                | 0,0443            | 7,47                | 2,34774          | 253,03          | 24,73            |
| 5   | 40,077                | 0,2950            | 51,69               | 2,24988          | 175,24          | 17,13            |
| 6   | 46,566                | 0,2770            | 75,77               | 1,95036          | 273,52          | 26,73            |
| 7   | 52,519                | 0,0658            | 4,95                | 1,74245          | 75,20           | 7,35             |
| 8   | 57,620                | 0,3219            | 64,09               | 1,59975          | 199,11          | 19,46            |
| 9   | 67,944                | 0,6331            | 55,54               | 1,37965          | 87,73           | 8,57             |

**Tabla 16.** Data DRX para la Perovskita  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ . Código: NiFe-MG-4.

| No. | Position<br>[°2Theta] | FWHM<br>[°2Theta] | Área<br>[cts °2Th.] | d-spacing<br>[Å] | Height<br>[cts] | Rel. Int.<br>[%] |
|-----|-----------------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 1   | 19,760                | 0,0292            | 5,67                | 4,49300          | 193,97          | 29,10            |
| 2   | 22,901                | 0,2641            | 27,60               | 3,88340          | 156,80          | 23,52            |
| 3   | 32,535                | 0,7542            | 335,18              | 2,75213          | 666,64          | 100,00           |
| 4   | 38,400                | 0,1867            | 12,72               | 2,34421          | 102,20          | 15,33            |
| 5   | 40,130                | 0,2012            | 33,32               | 2,24708          | 165,62          | 24,84            |
| 6   | 46,705                | 0,3829            | 85,22               | 1,94491          | 222,54          | 33,38            |
| 7   | 52,860                | 0,0900            | 3,06                | 1,73203          | 34,00           | 5,10             |
| 8   | 58,060                | 0,5796            | 113,03              | 1,58867          | 195,02          | 29,26            |
| 9   | 67,971                | 0,1019            | 7,05                | 1,37918          | 69,22           | 10,38            |



**Anexo 3.** Datos de Conversión para RSM de Perovskitas  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabla 17.** Data para la Conversiones de Metano,  $\text{CO}_2$ , Selectividad a Syngas y relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , con la Perovskita Fe-MG-1 a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

| Tiempo (min)     | Conversión $\text{CH}_4$ (%) | Conversión $\text{CO}_2$ (%) | $\text{H}_2/\text{CO}$ | Selectividad $\text{H}_2$ (%) | Selectividad $\text{CO}$ (%) |
|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 8,5              | 0,0                          | 0,0                          | 0,000                  | 0,0                           | 0,0                          |
| 17,0             | 0,0                          | 0,0                          | 0,000                  | 0,0                           | 0,0                          |
| 25,5             | 0,0                          | 0,0                          | 0,000                  | 0,0                           | 0,0                          |
| 34,0             | 11,8                         | 17,1                         | 0,697                  | 7,9                           | 14,8                         |
| 42,5             | 17,2                         | 17,9                         | 0,676                  | 5,4                           | 11,5                         |
| 51,0             | 17,0                         | 18,2                         | 0,673                  | 5,5                           | 11,7                         |
| 59,5             | 17,6                         | 20,0                         | 0,666                  | 5,3                           | 11,2                         |
| 68,0             | 17,6                         | 19,9                         | 0,662                  | 5,3                           | 11,3                         |
| 76,5             | 17,9                         | 20,1                         | 0,655                  | 5,2                           | 11,2                         |
| 85,0             | 18,0                         | 20,3                         | 0,652                  | 5,2                           | 11,2                         |
| 93,5             | 18,1                         | 20,4                         | 0,654                  | 5,1                           | 11,1                         |
| 102,0            | 18,1                         | 20,6                         | 0,661                  | 5,1                           | 10,9                         |
| 110,5            | 18,2                         | 20,8                         | 0,663                  | 5,1                           | 10,9                         |
| 119,0            | 18,2                         | 20,9                         | 0,665                  | 5,1                           | 10,8                         |
| 127,5            | 18,2                         | 21,3                         | 0,667                  | 5,1                           | 10,7                         |
| 136,0            | 18,3                         | 21,6                         | 0,669                  | 5,1                           | 10,6                         |
| 144,5            | 18,4                         | 21,7                         | 0,671                  | 5,1                           | 10,5                         |
| 153,0            | 18,4                         | 21,9                         | 0,672                  | 5,0                           | 10,4                         |
| 161,5            | 18,4                         | 21,7                         | 0,676                  | 5,0                           | 10,4                         |
| 170,0            | 18,4                         | 21,6                         | 0,676                  | 5,1                           | 10,4                         |
| 178,5            | 18,4                         | 21,5                         | 0,675                  | 5,0                           | 10,4                         |
| 187,0            | 18,4                         | 21,5                         | 0,675                  | 5,0                           | 10,4                         |
| 195,5            | 18,4                         | 21,5                         | 0,675                  | 5,0                           | 10,4                         |
| 204,0            | 18,4                         | 21,6                         | 0,671                  | 5,0                           | 10,5                         |
| <b>Promedio:</b> | <b>17,78</b>                 | <b>20,6</b>                  | <b>0,669</b>           | <b>5,28</b>                   | <b>11,01</b>                 |





**Tabla 18.** Data para la Conversiones de Metano, CO<sub>2</sub>, Selectividad a Syngas y relación H<sub>2</sub>/CO, con la Perovskita NiFe-MG-2 a 700 °C.

| Tiempo (min)     | Conversión CH <sub>4</sub> (%) | Conversión CO <sub>2</sub> (%) | H <sub>2</sub> /CO | Selectividad H <sub>2</sub> (%) | Selectividad CO (%) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------|
| 8,5              | 0,0                            | 0,0                            | 0,000              | 0,0                             | 0,0                 |
| 17,0             | 0,0                            | 0,0                            | 0,000              | 0,0                             | 0,0                 |
| 25,5             | 0,0                            | 0,0                            | 0,000              | 0,0                             | 0,0                 |
| 34,0             | 55,6                           | 96,6                           | 0,853              | 6,7                             | 9,5                 |
| 42,5             | 51,5                           | 96,1                           | 0,844              | 7,3                             | 10,1                |
| 51,0             | 48,9                           | 90,9                           | 0,845              | 7,7                             | 10,6                |
| 59,5             | 43,7                           | 90,3                           | 0,843              | 8,6                             | 11,4                |
| 68,0             | 43,1                           | 89,1                           | 0,832              | 8,7                             | 11,7                |
| 76,5             | 42,8                           | 88,4                           | 0,827              | 8,8                             | 11,8                |
| 85,0             | 41,1                           | 87,5                           | 0,827              | 9,1                             | 12,2                |
| 93,5             | 41,5                           | 87,0                           | 0,834              | 9,0                             | 12,1                |
| 102,0            | 40,4                           | 84,8                           | 0,840              | 9,4                             | 12,4                |
| 110,5            | 39,3                           | 83,6                           | 0,836              | 9,6                             | 12,7                |
| 119,0            | 39,5                           | 82,6                           | 0,833              | 9,6                             | 12,8                |
| 127,5            | 39,4                           | 81,5                           | 0,833              | 9,6                             | 12,9                |
| 136,0            | 38,2                           | 81,0                           | 0,837              | 9,9                             | 13,1                |
| 144,5            | 38,0                           | 80,7                           | 0,842              | 10,0                            | 13,1                |
| 153,0            | 36,8                           | 78,6                           | 0,849              | 10,3                            | 13,4                |
| 161,5            | 35,7                           | 76,9                           | 0,854              | 10,6                            | 13,7                |
| 170,0            | 35,2                           | 76,3                           | 0,855              | 10,8                            | 13,8                |
| 178,5            | 33,1                           | 76,0                           | 0,853              | 11,4                            | 14,3                |
| 187,0            | 32,9                           | 74,9                           | 0,847              | 11,5                            | 14,5                |
| 195,5            | 31,7                           | 74,1                           | 0,845              | 11,9                            | 14,9                |
| 204,0            | 30,7                           | 71,9                           | 0,840              | 12,3                            | 15,5                |
| <b>Promedio:</b> | <b>39,97</b>                   | <b>83,28</b>                   | <b>0,841</b>       | <b>9,66</b>                     | <b>12,69</b>        |



**Tabla 19.** Data para la Conversiones de Metano, CO<sub>2</sub>, Selectividad a Syngas y relación H<sub>2</sub>/CO, con la Perovskita NiFe-MG-3 a 700 °C.

| <b>Tiempo (min)</b> | <b>Conversión CH<sub>4</sub> (%)</b> | <b>Conversión CO<sub>2</sub> (%)</b> | <b>H<sub>2</sub>/CO</b> | <b>Selectividad H<sub>2</sub> (%)</b> | <b>Selectividad CO (%)</b> |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 8,5                 | 0,0                                  | 0,0                                  | 0,000                   | 0,0                                   | 0,0                        |
| 17,0                | 0,0                                  | 0,0                                  | 0,000                   | 0,0                                   | 0,0                        |
| 25,5                | 0,0                                  | 0,0                                  | 0,000                   | 0,0                                   | 0,0                        |
| 34,0                | 91,0                                 | 95,5                                 | 0,794                   | 18,0                                  | 19,6                       |
| 42,5                | 91,0                                 | 95,3                                 | 0,800                   | 18,0                                  | 19,4                       |
| 51,0                | 90,9                                 | 94,9                                 | 0,818                   | 18,6                                  | 19,6                       |
| 59,5                | 91,0                                 | 94,9                                 | 0,836                   | 18,6                                  | 19,2                       |
| 68,0                | 90,8                                 | 94,7                                 | 0,842                   | 18,7                                  | 19,2                       |
| 76,5                | 90,7                                 | 94,0                                 | 0,845                   | 18,8                                  | 19,3                       |
| 85,0                | 86,7                                 | 93,0                                 | 0,826                   | 19,3                                  | 19,9                       |
| 93,5                | 89,9                                 | 93,8                                 | 0,836                   | 18,3                                  | 18,9                       |
| 102,0               | 86,7                                 | 93,0                                 | 0,826                   | 19,3                                  | 19,9                       |
| 110,5               | 86,5                                 | 92,7                                 | 0,816                   | 19,4                                  | 20,3                       |
| 119,0               | 86,6                                 | 92,3                                 | 0,802                   | 19,6                                  | 20,9                       |
| 127,5               | 86,5                                 | 92,1                                 | 0,793                   | 19,5                                  | 21,1                       |
| 136,0               | 86,5                                 | 92,0                                 | 0,776                   | 19,5                                  | 21,6                       |
| 144,5               | 86,3                                 | 92,0                                 | 0,768                   | 19,6                                  | 21,8                       |
| 153,0               | 86,2                                 | 91,6                                 | 0,761                   | 19,7                                  | 22,2                       |
| 161,5               | 85,5                                 | 91,0                                 | 0,744                   | 20,0                                  | 23,0                       |
| 170,0               | 85,1                                 | 90,9                                 | 0,735                   | 20,1                                  | 23,4                       |
| 178,5               | 84,1                                 | 90,8                                 | 0,732                   | 20,4                                  | 23,7                       |
| 187,0               | 84,9                                 | 90,7                                 | 0,730                   | 20,3                                  | 23,7                       |
| 195,5               | 84,7                                 | 90,4                                 | 0,749                   | 21,0                                  | 23,9                       |
| 204,0               | 83,2                                 | 90,2                                 | 0,756                   | 21,5                                  | 24,1                       |
| <b>Promedio:</b>    | <b>87,37</b>                         | <b>92,66</b>                         | <b>0,790</b>            | <b>19,43</b>                          | <b>21,18</b>               |



**Tabla 20.** Data para la Conversiones de Metano, CO<sub>2</sub>, Selectividad a Syngas y relación H<sub>2</sub>/CO, con la Perovskita NiFe-MG-4 a 700 °C.

| Tiempo (min)     | Conversión CH <sub>4</sub> (%) | Conversión CO <sub>2</sub> (%) | H <sub>2</sub> /CO | Selectividad H <sub>2</sub> (%) | Selectividad CO (%) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------|
| 8,5              | 0,0                            | 0,0                            | 0,000              | 0,0                             | 0,0                 |
| 17,0             | 0,0                            | 0,0                            | 0,000              | 0,0                             | 0,0                 |
| 25,5             | 0,0                            | 0,0                            | 0,000              | 0,0                             | 0,0                 |
| 34,0             | 64,0                           | 86,4                           | 0,780              | 11,4                            | 18,4                |
| 42,5             | 60,0                           | 85,8                           | 0,780              | 12,1                            | 19,2                |
| 51,0             | 59,7                           | 85,7                           | 0,778              | 12,2                            | 19,3                |
| 59,5             | 60,7                           | 85,7                           | 0,777              | 12,0                            | 19,1                |
| 68,0             | 60,1                           | 85,0                           | 0,775              | 12,1                            | 19,3                |
| 76,5             | 59,3                           | 84,8                           | 0,777              | 12,3                            | 19,5                |
| 85,0             | 60,5                           | 84,4                           | 0,774              | 12,0                            | 19,4                |
| 93,5             | 61,2                           | 84,2                           | 0,770              | 11,9                            | 19,4                |
| 102,0            | 60,7                           | 83,8                           | 0,770              | 12,0                            | 19,5                |
| 110,5            | 60,5                           | 83,0                           | 0,767              | 12,1                            | 19,7                |
| 119,0            | 59,9                           | 82,6                           | 0,764              | 12,2                            | 19,9                |
| 127,5            | 59,2                           | 82,5                           | 0,759              | 12,3                            | 20,2                |
| 136,0            | 58,1                           | 82,7                           | 0,765              | 12,6                            | 20,4                |
| 144,5            | 57,2                           | 82,5                           | 0,772              | 12,8                            | 20,5                |
| 153,0            | 62,8                           | 82,1                           | 0,771              | 11,6                            | 19,2                |
| 161,5            | 65,4                           | 82,0                           | 0,756              | 11,2                            | 19,2                |
| 170,0            | 62,8                           | 82,1                           | 0,771              | 11,6                            | 19,2                |
| 178,5            | 65,4                           | 82,0                           | 0,756              | 11,2                            | 19,2                |
| 187,0            | 65,6                           | 81,2                           | 0,759              | 11,2                            | 19,2                |
| 195,5            | 65,3                           | 82,6                           | 0,748              | 11,1                            | 19,2                |
| 204,0            | 65,5                           | 83,2                           | 0,725              | 10,9                            | 19,4                |
| <b>Promedio:</b> | <b>61,62</b>                   | <b>83,54</b>                   | <b>0,766</b>       | <b>11,84</b>                    | <b>19,44</b>        |



**Tabla 21.** Data para la Conversiones de Metano, CO<sub>2</sub>, Selectividad a Syngas y relación H<sub>2</sub>/CO, con la Perovskita Ni-MG-5 a 700 °C.

| <b>Tiempo (min)</b> | <b>Conversión CH<sub>4</sub> (%)</b> | <b>Conversión CO<sub>2</sub> (%)</b> | <b>H<sub>2</sub>/CO</b> | <b>Selectividad H<sub>2</sub> (%)</b> | <b>Selectividad CO (%)</b> |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 8,5                 | 0,0                                  | 0,0                                  | 0,000                   | 0,0                                   | 0,0                        |
| 17,0                | 0,0                                  | 0,0                                  | 0,000                   | 0,0                                   | 0,0                        |
| 25,5                | 0,0                                  | 0,0                                  | 0,000                   | 0,0                                   | 0,0                        |
| 34,0                | 47,8                                 | 60,2                                 | 0,608                   | 15,7                                  | 34,3                       |
| 42,5                | 40,1                                 | 50,0                                 | 0,769                   | 17,4                                  | 30,1                       |
| 51,0                | 34,7                                 | 41,2                                 | 0,815                   | 18,2                                  | 30,2                       |
| 59,5                | 33,0                                 | 39,2                                 | 0,820                   | 19,1                                  | 31,5                       |
| 68,0                | 31,5                                 | 40,9                                 | 0,800                   | 19,9                                  | 32,6                       |
| 76,5                | 30,7                                 | 40,9                                 | 0,818                   | 20,3                                  | 32,4                       |
| 85,0                | 29,5                                 | 42,8                                 | 0,840                   | 21,2                                  | 31,9                       |
| 93,5                | 29,1                                 | 43,1                                 | 0,849                   | 21,2                                  | 31,4                       |
| 102,0               | 28,3                                 | 42,4                                 | 0,830                   | 21,8                                  | 32,7                       |
| 110,5               | 28,0                                 | 41,4                                 | 0,833                   | 21,9                                  | 33,0                       |
| 119,0               | 26,9                                 | 39,4                                 | 0,829                   | 22,7                                  | 34,5                       |
| 127,5               | 26,0                                 | 38,1                                 | 0,830                   | 23,4                                  | 35,5                       |
| 136,0               | 25,2                                 | 39,1                                 | 0,807                   | 23,8                                  | 36,4                       |
| 144,5               | 25,0                                 | 38,3                                 | 0,810                   | 23,8                                  | 36,4                       |
| 153,0               | 23,8                                 | 39,2                                 | 0,793                   | 22,9                                  | 34,7                       |
| 161,5               | 23,2                                 | 40,9                                 | 0,813                   | 23,4                                  | 33,8                       |
| 170,0               | 22,7                                 | 39,9                                 | 0,791                   | 23,3                                  | 34,6                       |
| 178,5               | 22,3                                 | 43,1                                 | 0,759                   | 21,4                                  | 31,7                       |
| 187,0               | 21,3                                 | 43,7                                 | 0,762                   | 22,3                                  | 32,1                       |
| 195,5               | 19,6                                 | 44,0                                 | 0,745                   | 23,2                                  | 32,9                       |
| 204,0               | 17,7                                 | 43,7                                 | 0,749                   | 25,7                                  | 34,5                       |
| <b>Promedio:</b>    | <b>27,93</b>                         | <b>42,45</b>                         | <b>0,794</b>            | <b>21,56</b>                          | <b>33,20</b>               |



**Anexo 4.** Datos Promedios de Conversión de Perovskitas  $\text{Sr}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  a 700 °C.

**Tabla 22.** Datos Promedios obtenidos en la reacción de RSM a 700 °C.

| Perovskita<br>(Código) | Conversión<br>(CH <sub>4</sub> ) | Conversión<br>(CO <sub>2</sub> ) | Relación<br>H <sub>2</sub> /CO | Select.<br>(H <sub>2</sub> ) | Select.<br>(CO) | Select.<br>(Syngas) |
|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------|---------------------|
| <b>Fe-MG-1</b>         | 17,78                            | 20,56                            | 0,67                           | 5,28                         | 11,01           | 16,28               |
| <b>NiFe-MG-2</b>       | 39,97                            | 83,28                            | 0,84                           | 9,66                         | 12,69           | 22,35               |
| <b>NiFe-MG-3</b>       | 87,54                            | 92,70                            | 0,79                           | 19,39                        | 21,15           | 40,54               |
| <b>NiFe-MG-4</b>       | 61,14                            | 83,63                            | 0,77                           | 11,93                        | 19,52           | 31,45               |
| <b>Ni-MG-5</b>         | 27,93                            | 42,45                            | 0,79                           | 21,56                        | 33,20           | 54,76               |

www.bdigital.ula.ve



## Referencias Bibliográficas

- [1] Arévalo, R., **2019**, La Industria y sus efectos en el cambio climático Global. RECIAMUC, Vol. 2(2), 595-611.
- [2] Kammer, K., Skou, E., Christensen, H., Turek, T., **2001**, Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity. *Journal of Catalysis*, Vol. 199(1), 32-140.
- [3] Civera, A., Pavese, M., Saracco, G., Specchia, V., **2003**, Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, Vol. 83(1-4), 199-211.
- [4] Lugo, C., García, E., Rondón, J., Meléndez, H., Pérez, P., Del Castillo, H., **2010**, Preparación y caracterización de óxidos mixtos nanoestructurados soportados sobre MgO. *Avances en Química*, Vol. 5(1), 37-44.
- [5] Cabrera, G., Madriñan, S., Muñoz, D., **2012**, Caracterización del gas de síntesis obtenido a partir de algarrobo y bagazo de caña. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustria*, Vol. 10(1), 166-172.
- [6] Wang, K., Zhong, P., Zhu, J., **2009**, Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex. *Catalysis Letters*, Vol. 131, 672-675.
- [7] Armor, J., **1999**, The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 176, 159-176.
- [8] Martín, N., Viniegra, M., Vargas, R., Garza, J., **2021**, Óxidos nanoestructurados de metales de transición con aplicaciones en catálisis. *Mundo Nano*, Vol. 14(26), 35-46.
- [9] Carballo Suarez L., **2002**, Introducción a la Catálisis Heterogénea. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería Química. Bogotá, Colombia. 4-5.
- [10] Chang Raymond, **2007**, Capítulo 13, Cinética Química, Novena Edición, Editorial McGraw Hill, 581-587.
- [11] Catálisis Heterogénea y Cinética Electroquímica, **2020**, Universidad de Valencia, Departamento de Química. Valencia, España, 14-16. [https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo\\_Tema\\_5.pdf](https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo_Tema_5.pdf)
- [12] Téllez, J., Sarabia, P., Hernández, S., Nolasco, V., **2021**, Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos. *Mundo nano*, Vol. 14(26), D.F., México.
- [13] Blanco, J., **2003**, Catálisis para la protección ambiental. *Anales de química de la RSEQ*, 25-30. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=762322>
- [14] Enciclopedia Temática, **2002**, Capítulo 9, Ecología, Editorial Edicol, Segunda Edición, 649-652.
- [15] Caballero, M., Lozano, S., Ortega, B., **2007**, Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista Digital Universitaria*, Vol. 8(10), 1-11.



- [16] Ballesteros, O., León, G., **2007**, Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. Nota técnica del IDEAM. IDEAM-METEO/008-2007.
- [17] Saynes, V., Etchevers J., Paz F., Alvarado L., **2016**, Emisiones de gases de efecto invernadero en sistemas agrícolas de México. Terra Latinoamericana, Vol. 34(1), 83-96.
- [18] Costilla, I., **2012**. Reformado de CH<sub>4</sub> con CO<sub>2</sub>. Caracterización fisicoquímica de catalizadores CeO<sub>x-1</sub>Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, Universidad del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2-3.
- [19] Bencic, S., **2001**, Ammonia Synthesis Promoted by Iron Catalysts, Literature Report. Department of Chemistry, Michigan State University. 3-6.
- [20] Rodríguez, R., Uribe, M., **2015**, Obtención de Metanol. Propiedades-usos, Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional, UTN, Facultad Regional Bahía Blanca.3-4.
- [21] Lugo, C., García, E., Rondón, J., Briceño, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H., Imbert, F., **2020**, Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on perovskites of type La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obtained via SCS. Part II. Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 41(2), 135-146.
- [22] Lugo, C., Pérez, P., Pérez, M., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F., Del Castillo, H., **2019**, Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on Perovskites of type La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obtained via SCS. Part I. Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 40(2), 137-148.
- [23] Ross, J., **2005**, Natural gas Reforming and CO<sub>2</sub> mitigation, Catalysis Today, Vol. 100(1), 151-158.
- [24] Ocsachoque M., **2012**, Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis, Tesis Doctoral. Centro de investigación y desarrollo en ciencias aplicadas, Dr. I Ronco (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de química, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina, 11-20.
- [25] Fidalgo Fernández B., **2010**, Reformado de metano con CO<sub>2</sub> asistido con microondas, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Departamento de Energía, España. 10-11.
- [26] Bodrov, I., Apelbaum, L., **1967**, Reaction kinetics of methane and carbon dioxide on a nickel surface. Kinetics and Catalysis, Vol. 8, 326.
- [27] Guillén, C., Narciso, J., Berrojo, R., **1975**, Óxidos Metálicos Mixtos, Didáctica y Metodología, Física y Química, 1-15.
- [28] Aljure, D., **2016**, Análisis estructural y electrónico de la Perovskita doble compleja de LaBiFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Tesis de Maestría, mención; Ciencia Física, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Física; Bogotá, Colombia.
- [29] Varma, A., Rogachev, A., Mukasyan, A., Hwang, S., **1998**, Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. Advances in Chemical Engineering, Vol. 24, 79-226.
- [30] Sandoval, D., Gaona, S., Caneiro, A., **2008**, Síntesis y caracterización de Hexaferrita de bario por el método de combustión. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 28(1), 29-37.
- [31] Patil, K., Aruna, S., Mimani, T., **2002**, Combustion synthesis: an update, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 6, 507-512.



- [32] Neira, A., Gómez, J., Vera, E., **2016**, Síntesis y caracterización de una Perovskita simple del tipo  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ . *Revista de Ciencias*, Vol. 20(1), 79-94.
- [33] Dahl G., Dey S., Mohan D., Prasad R., **2017**, Solution Combustion Synthesis of Perovskite- type Catalysts for Diesel Engine Exhaust Gas Purification, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 4(9), 10489-10493.
- [34] Sherikar, P., Sherikar, B., **2017**, Synthesis of yttrium ferrite ( $\text{YFeO}_3$ ) by solution combustion synthesis using alanine as a fuel, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 4(10), 10792-10797.
- [35] Lugo, C., Pérez, M., Pérez, P., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F., Del Castillo, H., **2019**, Síntesis de Perovskitas  $\text{A}_{1-y}\text{A}'_y\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$  (A= La, Ca, Sr y B=Ni, Co) preparadas por el método de combustión en solución, vía radiación microondas. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 40(1), 97-106.
- [36] Lugo, C., **2017**, Síntesis de nanopartículas de metales de transición tipo óxidos mixtos, y su aplicación en reacciones catalíticas heterogéneas. *Tesis Doctoral en Química Aplicada*, mención Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, ULA, Mérida, Venezuela, 01-237.
- [37] Gangurde, L., Sturm, G., Valero-Romero, M., Mallada, R., Santamaria, J., Stankiewicz, A., Stefanidis G., **2018**, Synthesis, characterization, and application of ruthenium-doped  $\text{SrTiO}_3$  perovskite catalyst for microwave-assisted methane dry reforming, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Vol. 127, 178-190.
- [38] Zhao, B., Yan, B., Yao, S., Xie, Z., Wu, Q., Ran, R., Weng, D., Zhang, C., Chen, J., **2018**,  $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane, *Journal of Catalysis*, vol. 358, 168-178.
- [39] Briceño, J., Lugo, C., García, E., Rondón, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H., Imbert, F., **2020**, Synthesis of Perovskites based on Ni and Fe from SCS with microwave radiation and its use in dry methane reforming, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 41(2), 205-216.
- [40] Rogachev, A., Shugaev, V., Kachelmyer, C., **1994**, Varma, A., Mechanisms of structure formation during combustion synthesis of materials. *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, 4949-4958.
- [41] Harvey, D., **1998**, *Química Analítica Moderna*. Capítulo 10 Métodos espectroscópicos de análisis, Editorial Mc Graw Hill. Madrid, España, 273-274.
- [42] Skoog, D., West, D., Holler, J., Crouch, S., **2005**, *Química Analítica*. Séptima edición. Capítulo 21 Método espectroscópicos de análisis: mediciones de luz. Editorial McGraw-Hill, D.F. México, 575-577.
- [43] Espectrometría infrarroja, Disponible en: [http://www.espectrometria.com/espectrometria\\_infrarroja](http://www.espectrometria.com/espectrometria_infrarroja) Consultado: 11 de diciembre, 2021, hora: 11:26 am.
- [44] Perles, J., **2015**, *Del cristal al Átomo: Un siglo de difracción de rayos X*, Ciencia y Técnica entre la Paz y la Guerra, 1714, 1814, 1914, Universidad Autónoma de Madrid, SEHCYT, 987-992.





- [45] Aguilar, C., Guzmán, D., Iglesias, C., **2013**, Análisis de perfiles de difracción de rayos X de dos materiales metálicos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 33(1), 15-32.
- [46] Cromatografía de gases, Disponible en: [https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es\\_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia\\_de\\_gases.pdf](https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf) Consultado: 01 de abril, 2022, hora: 03:25 pm.
- [47] Lugo, C., **2009**, Síntesis y Caracterización de nanopartículas de Cu, Ni, Co y Mn sobre MgO y estudio de la actividad en reacciones catalíticas. Tesis de Maestría Scientiae en Química Aplicada, mención: Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, ULA, Mérida, Venezuela, 1-180.
- [48] Ramos, K., Jiménez, Y., Linares, C., **2015**, Síntesis y caracterización de óxidos MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 35(2), 315-325.
- [49] Wade, L., **2004**, *Química Orgánica* (quinta edición). Madrid-España: Pearson Educación S.A, 500, 505, 1207.
- [50] Hernández, J., Castillo, S., Esparza, H., Téllez, E., Duarte, J., **2006**, Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales. *Tecnura*, Vol. 9(18), 4-9.
- [51] Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L., Yu, J., **2012**, Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. *Nanotechnology*, Vol. 23(1), 1-9.
- [52] Silva, B., Kulesza, J., De Araújo, D., Kienneman, A., **2015**, Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH<sub>4</sub>. *Materials Research*, Vol. 18(4), 732-739.
- [53] Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H., Ebrahimi, M., **2016**, Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, Vol. 42(3), 3816-3819.
- [54] Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A., Duong, H., Lu, L., **2016**, High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions. *Materials and Design*, Vol. 93, 232-237.
- [55] Rendón, J., Moreno, L., Valencia, J., **2006**, Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO<sub>3</sub> por el método citrato. *Revista colombiana de Física*, Vol. 38(2), 906-909.
- [56] Gómez, J., **2010**, Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO<sub>3</sub> soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 156-158.
- [57] Sithole, M., Omondi, B., Ndungu, P., **2017**, Synthesis and characterization of Ce<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs. *Journal of Rare Earths*, Vol. 35(4), 389-397.
- [58] Villaquirán, C., Medina, C., Tirado, L., **2015**, Effect of cobalt-incorporation on the properties of Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> system. *Ingeniería y Desarrollo*, Vol. 33(2), 281-300.



- [59] Harish, S., Sabarinathan, M., Archana, J., Navaneethan, M., Nisha, K., Ponnusamy, S., Gupta, V., Muthamizhchelvan, C., Aswal, D., Ikeda, H., Hayakawa, Y., **2017**, Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, Vol. 418(A), 147-155.
- [60] Liu, L., Guo, Y., Wang, Y., Guo, H., **2013**, Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, Vol. 114, 42-47.
- [61] Haye, E., Bruyere, S., André, E., Boulet, P., Barrat, S., Capon, F., Miska, P., Migot, S., Carteret, C., Coustel, R., Gendarme, C., Diliberto, S., Munnik, F., **2017**, LaFeO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> perovskite thin films: Nitrogen location and its effect on morphological, optical and structural properties. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 724, 74-83.
- [62] Rahdar, A., Aliahmad M., Azizi Y., **2015**, NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization, *Journal of Nanostructures, JNS*, Vol. 5, 145-151.
- [63] Falcón, H., Goeta, A., Punte, G., Carbonio, R., **1997**, Crystal structure refinement and stability of LaFe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 133(2), 379-385.
- [64] Pérez, M., Lugo, C., Quintero, M., Pérez, P., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F., Del Castillo, H., **2015**, Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> preparados vía combustión en solución (SCS). *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 36(2), 93-104.
- [65] Sierra, G., Gallego, J., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J., Mondragón, F., **2009**, Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>NiO<sub>3-δ</sub> (A= Pr, Ce), *Applied Catalysis A: General.*, Vol. 369, 97-103.
- [66] García E., Rondón J., Belandria L., Meléndez H., Lugo C., Imbert F., **2010**, Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 31(2), 77-82.
- [67] Lugo C., García E., Rondón J., Meléndez H., Pérez P., Del Castillo H., **2010**, Synthesis of mixed oxides of Co, Ni and Cu on MgO by the combustion method with urea and study in the dry reforming reaction of methane with CO<sub>2</sub>, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 31(1), 53-60.
- [68] Lang J., **1888**, *Zeitschr, Physical and Chemical*, Vol. 2, 161-171.