

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

## Síntesis de óxidos tipo Perovskitas basadas en níquel y su estudio en el reformado seco de metano, RSM

Estudiante: Tutor: Br. Eliel J. Petit Chacón Dr. Claudio A. Lugo G.

Mérida, Venezuela Mayo,





#### AGRADECIMIENTOS

- ✓ Primero que todo a **Dios**, por estar presente en cada momento de mi vida, brindándome la bendición para seguir siempre adelante.
- A mis Familia y Amigos, por apoyarme en todos los momentos buenos y malos, también por infundirme la ética, educación, cultura y valore que conducen mi transitar por la vida.
- A mi tutor académico Dr. Claudio Lugo, por su aceptación, orientarme académica y apoyo a mi Trabajo Especial de Grado.
- ✓ A los Profesores: Freddy Carrillo y Fernando Bellandi, por su gran colaboración aportando sus ideas, conocimientos y sugerencias durante el proceso de defensa de mi Trabajo Especial de Grado.
- ✓ A la Universidad de Los Andes y en especial a la Facultad de Ciencias, por permitirme ser parte de esta gran casa de estudio.
- ✓ Al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias, ULA Mérida.
   Por permitirme desarrollar mi trabajo especial de grado y así obtener el título de Licenciado en Ciencias Química.
- ✓ Al Laboratorio de Cristalografía de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander - Colombia. Por permitirme realizar los estudios de difracción de Rayos X a los catalizadores obtenidos experimentalmente.





#### Resumen.

Se sintetizaron óxidos mixtos tipo Perovskitas  $Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{1-x}Fe_xO_3$  (x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3-0.0), haciendo uso del método de síntesis por combustión en solución (SCS), en presencia de glicina como combustible orgánico y, con radiación microonda. Estos materiales se caracterizaron a partir de análisis estructurales empleando la difracción de rayos X, DRX y la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR. La técnica de difracción de rayos X (DRX) en polvo confirmó la presencia de una fase cristalina mayoritaria presente en el óxido sintetizado (Perovskita bimetálica cúbica) y, que el tamaño de los dominios cristalinos en estas Perovskitas está por debajo de los 100 nm, por medio de la ecuación de Scherrer, que relaciona el ancho y la intensidad del pico con el tamaño de los dominios cristalinos de forma general para estudios de sólidos por difracción de Rayos X. El test catalítico mostró que las conversiones de metano fue estable y sin desactivación, en especial para los catalizadores bimetálicos, 0.5 Ni/0.5 Fe, 0.3 Ni/0.7 Fe y, 0.7 Ni y 0.3 Fe, con un porcentaje de conversión de 62,40%, 47,00% y 39,59% respectivamente, a la temperatura de reacción 700 °C.

Palabras claves: Óxidos mixtos, Perovskita, nanopartículas, reformado seco de metano.





## Índice General

Índice General	5
Índice de Figuras	8
Índice de Tablas	10
Introducción	11
Capítulo 1. Marco Teórico	14
1.1 Catálisis Ambiental	14
1.2 Contaminación Ambiental	14
1.3 Contaminación Industrial	14
1.4 Consecuencias de las Emisiones de Gases Tóxicos	15
1.4.1 La Lluvia Ácida	15
1.4.2 El Efecto Invernadero	16
1.5 Gas Natural y Gas de Síntesis (Syngas).	16
1.5.1 Usos y aplicaciones del Gas de Síntesis.	17
1.6 Reformado de Metano	18
1.6.1 Reformado húmedo o vapor de agua, RVA	18
1.6.2 Oxidación parcial de Metano, OM	19
1.6.3 Reformado seco de Metano, RSM	19
1.7 Óxidos Mixtos, OM	20
1.7.1 Óxidos Mixtos tipo Espinelas	20
1.7.2 Óxidos Mixtos tipo Perovskitas	21
1.7.2.1. Síntesis de Perovskitas	21
1.8 Desactivación de Catalizadores	23
Capítulo 2. Antecedentes, Hipótesis y Objetivos	25
2.1 Antecedentes	25
2.1.1 Parte I. Síntesis de Perovskitas	25
2.1.2 Parte II. Aplicación catalítica de Perovskitas	27
2.2 Planteamiento del problema	31
2.3 Justificación de la investigación	33
2.4 Hipótesis	33





2.5 Objetivos	33
2.5.1 Objetivo General	33
2.5.2 Objetivos Específicos	33
2.6 Metodología Experimental	34
2.6.1 Síntesis por combustión en solución, SCS	34
2.7 Técnicas de Caracterización	36
2.7.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier, TFIR	36
2.7.2 Difracción de rayos X, DRX	37
2.7.3 Cromatografía de gases, CG.	39
2.7.3.1. Sistema de gas portador:	40
2.7.3.2. Sistema de inyección de muestra:	40
2.7.3.3. Columnas Cromatográficas.	41
2.7.3.4. Sistema de detección	42
2.7.3.4.1 Tipos de Detectores	42
2.7.3.4.1.1 Detectores de conductividad térmica (TCD)	43
2.7.4 Sistema de Reacción	43
2.7.4.1 Zona de Alimentación de los Gases	44
2.7.4.2 Zona de Reacción	44
2.7.4.3 Zona de Análisis	45
2.8 Cronograma de Actividades	46
Capítulo 3. Resultados y Discusiones	48
3.1. Síntesis de los catalizadores tipo Perovskita.	48
3.1.1. Método de Combustión en Solución (SCS).	48
3.2. Espectroscopia infrarroja, FT-IR	50
3.3. Difracción de Rayos X	53
3.3.1 Cálculo del tamaño de dominio de cristalito (ecuación de Scherrer).	54
3.4. Pruebas Catalíticas.	57
3.4.1. Reformado seco de metano	57
3.4.1.1. Balance de masas	57
3.4.1.2. Cálculo de la velocidad de reacción	58
3413 Calibración del Sistema de reacción	61





3.4.1.4. Calibración de los parámetros de reacción	63
3.4.1.5. Procedimiento Experimental	64
3.4.1.6. Resultados del Test Catalítico.	65
3.4.1.7. Test Catalítico Promedio	69
3.5. Conclusiones	73
3.6. Recomendaciones.	76
ANEXOS	77
Anexo 1. Datos de conversiones para Perovskitas tipo Sr <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> Ni <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .	78
Anexo 2. Datos de conversiones para Perovskitas tipo Sr <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> Ni <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .	81
Referencias Bibliográficas	82



Laboratorio

### Índice de Figuras

Figura 1. Contaminación ambiental producto de la Lluvia Ácida15
Figura 2. Contaminación ambiental producto del Efecto Invernadero
Figura 3. Aplicaciones industriales a nivel mundial del Gas de Síntesis
Figura 4. Sitios tetraédricos y octaédricos, en una estructura cristalina "cúbica" FCC, para un óxido tipo Espinela20
Figura 5. Estructura cristalina ideal para un Óxido tipo Perovskita, ABX <sub>3</sub> 21
Figura 6. Diagrama del Espectro Electromagnético mostrando el tipo, longitud de onda, frecuencia y temperatura de emisión de cuerpo negro
Figura 7. Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de Los Andes
Figura 8. Ilustración de la Ley de Bragg. Izquierda: estructura tipo NaCl. Centro: Interferencia Constructiva (se cumple la Ley de Bragg. Derecha: Interferencia Destructiva (no se cumple)
Figura 9. Difractómetro Buker D8 Advance, Laboratorio de Cristalografía, Universidad Industrial de Santander, Colombia
Figura 10. Válvulas de muestras giratorias. (a) posición de la válvula para el llenado del bucle de muestras ABC; (b) posición para introducción de la muestra en la columna.
Figura 11. Columna Porapak-Q recubierta de polivinilbenceno41
Figura 12. Esquema de (a) una celda de TCD y (b) un conjunto de dos celdas de detector de muestras y dos celdas de detector de referencia
Figura 13. Esquema del sistema de reacción para el estudio catalítico del reformado seco de metano con perovskitas como catalizadores heterogéneos
Figura 14. Sistema de reacción para las pruebas catalíticas RSM. CGases marca HP modelo 6890 plus, ubicados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA
Figura 15. Reacción autosostenida para SCS del óxido tipo Perovskita, a) al inicio de la combustión b) producto final, polvo aspecto esponjoso
Figura 16. Espectros infrarrojos de los óxidos mixtos del tipo Perovskitas sintetizados de la serie Mg <sub>1-y</sub> Sr <sub>y</sub> Ni <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub>
<b>Figura 17.</b> Patrones de Difracción de los óxidos sintetizados. (a) EP-02 (Ni <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> ); (b) EP- 03 (Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ); (c) EP-04 (Ni <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ); (d) Ficha: 01-070-1333 (Perovskita La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> ).





<b>Figura 18.</b> Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito55
Figura 19. Curva de calibrado de los gases <i>reactivos</i> de la reacción de RSM, metano y dióxido de carbono
Figura 20. Curva de calibrado de los <i>productos esperados</i> de la reacción de RSM, monóxido de carbono e hidrógeno
Figura 21. Ciclo térmico de análisis en la reacción de reformado seco de metano64
<b>Figura 22.</b> Conversiones de los gases reactivos CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , selectividades de los productos CO y H <sub>2</sub> y relación H <sub>2</sub> /CO para las Perovskitas Sr <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> Ni <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> a 700 °C67
Figura 23. Conversión Promedio de CH4, para las Perovskitas sintetizadas tipo Sr <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> NixFe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> a 700 °C.69
Figura 24. Conversión Promedio de CO2, para las Perovskitas sintetizadas tipo Sr0.7Mg0.3NixFe1-xO3 a 700 °C.70
Figura 25. Selectividad Promedio de CO, H2 y Syngas para las Perovskitas tipo Sr0.7Mg0.3NixFe1-xO3 a 700 °C.71
Figura26. Relación PromedioH2/CO, para Perovskitas las sintetizadas tipoSr0.7Mg0.3NixFe1-xO3 a 700°C.72





## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Diferentes tipos de reacciones catalíticas para el Reformado de Metano
<b>Tabla 2.</b> Detectores comunes para Cromatografía de Gases, CGases
Tabla 3. Series de catalizadores de óxidos mixtos del tipo Mg <sub>1-y</sub> Sr <sub>y</sub> Ni <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> preparadas.
Tabla 4. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de los óxidos sintetizados, para la serie         Mg1-ySryNi1-xFexO3.         51
Tabla 5. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros de cristalito determinados.      56
Tabla 6. Transformación de la velocidad espacial VE a VE <sub>CH4</sub> 60
<b>Tabla 7.</b> Parámetros de la Calibración de los distintos gases involucrados en el RSM63
<b>Tabla 8.</b> Respuesta del TCD con respecto a casa especie en el RSM.
<b>Tabla 9.</b> Condiciones reales del análisis, obtenidas por trabajo experimental.         64
<b>Tabla 10.</b> Datos de conversión de la Perovskita 1 (P/NiFe-1)78
<b>Tabla 11.</b> Datos de conversión de la Perovskita 2 (P/NiFe-2)
<b>Tabla 12.</b> Datos de conversión de la Perovskita 3 (P/NiFe-3)
<b>Tabla 13.</b> Datos de conversión de la Perovskita 4 (P/NiFe-4)
<b>Tabla 14.</b> Datos de conversión de la Perovskita 5 (P/NiFe-5)80
Tabla 15. Datos Promedios de conversiones de reactivos y productos, para las Perovskitas sintetizadas (P/NiFe-1 al -5)



Seminario I. Síntesis de óxidos tipo Perovskitas...



#### Introducción

Uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la comunidad científica en la actualidad es la emisión de gases contaminantes al medio ambiente, responsables del calentamiento global, efecto invernadero y de la lluvia ácida; se han empezado a desarrollar múltiples rutas que regulen estas emisiones, además de posibles soluciones a esta problemática mundial. El gas natural en la actualidad es un componente vital en el suministro de energía a nivel mundial, ocupando el 23% de la demanda total [1].

La composición del gas natural depende del lugar en donde se forma. El gas natural venezolano es en promedio 82 % metano, 10 % de etano, 3,7 % de propano y 0,2 % de dióxido de carbono. El gas natural se encuentra en diversas profundidades situadas en el subsuelo, por sí solo o asociado con petróleo; en el caso de Venezuela se tienen pocos yacimientos no asociados con petróleo que van desde metano a heptanos, y otros compuestos químicos ya mencionados [2].

Venezuela posee, la octava reserva mundial de gas natural  $(5,52 \times 10^{12} \text{ m}^3)$  y gran parte de éste como gas natural asociado [3,4]. El gas natural puede convertirse indirectamente en gas síntesis (mezcla de H<sub>2</sub> y CO), constituyendo la materia prima de una gran variedad de productos químicos en el sector petroquímico. Se considera como uno de los combustibles más limpios ya que su uso produce menos CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NOx que otras fuentes fósiles.

Producirse a partir de la reacción catalítica heterogénea de reformado de metano a través de tres rutas; vapor de agua, oxidación parcial de metano y por reformado seco con dióxido de carbono. Dependiendo de la composición final de la mezcla de productos, se determina la ruta del reformado de metano a implementar. Esta reacción es una de las más estudiadas para la obtención de gas de síntesis; además, contribuye a la disminución de las concentraciones de ciertos gases de invernadero (CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>) en la atmósfera.

La ruta con dióxido de carbono se aplica cuando se desea una mezcla 1:1 de gas de síntesis  $(H_2 / CO)$ , de múltiples aplicaciones en la industria química. Los óxidos mixtos son un tipo de sólidos empleados como catalizadores heterogéneos en reacciones con RSM. Su fórmula química es ABO<sub>3</sub> con estructura cristalina cúbica. Estas perovskitas se han sintetizado con





una gran variedad de metales y en diferentes proporciones. El método de síntesis por combustión (SCS) es uno de los más empleados para la obtención de estos óxidos mixtos; en este procedimiento el precursor metálico en solución acuosa (sales de nitratos y acetatos), se disuelven en agua desionizada en presencia de un combustible con afinidad metálica; se calcina relativamente rápido. La ventaja es que es una síntesis barata, sencilla, rápida y, por tanto, económica para ser aplicada a nivel industrial [5,6].

Las Perovskitas sintetizadas a escala "*nanométrica*", tienen propiedades que difieren bastante respecto del mismo material másico, convirtiéndolos en posibles catalizadores heterogéneos para la reacción de reformado seco de hidrocarburos. Se espera que estos nuevos materiales con propiedades especiales, sean selectivos y favorezcan la formación de gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO), incluyendo una disminución en la formación de coque en los sitios activos del catalizador [7].

El objetivo de este trabajo es sintetizar óxidos mixtos tipo Perovskita basados en níquel, partiendo de la síntesis por combustión en solución, SCS. Además, se estudiarán las propiedades fisicoquímicas de los distintos sólidos con diferentes técnicas de caracterización como la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, FT-IR, y la Difracción de Rayos X en polvo, DRX. El seguimiento de la reacción catalítica (el reformado seco de metano) se hará empleando un Cromatógrafo de Gases marca Hp, dotado de un detector de conductividad térmica (TCD).





# CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO





#### Capítulo 1. Marco Teórico

#### 1.1.- Catálisis Ambiental

Se entiende como catálisis ambiental a todas aquellas tecnologías catalíticas que permiten la reducción de emisiones de compuestos que no son amigables con el medio ambiente; el objetivo primordial es la búsqueda de soluciones a problemas relacionados con las emisiones de estos contaminantes. Además, intenta que estas tecnologías catalíticas minimicen la presencia de residuos tóxicos, y estudia nuevas rutas para la obtención de productos valiosos sin la formación de contaminantes, así como idear procesos que sean más eficientes energéticamente [8].

#### **1.2.-** Contaminación Ambiental

En la actualidad, existe un enorme deterioro del medio ambiente que ha generado la necesidad de buscar alternativas que conduzcan a la sostenibilidad ambiental. El empleo de tecnologías menos contaminantes, permitirá a las empresas petroquímicas mitigar los efectos ambientales asociados a su actividad industrial, reduciendo el consumo de materiales e incrementando la participación de recursos renovables [9].

#### 1.3.- Contaminación Industrial

La contaminación industrial es una consecuencia directa de la Revolución Industrial, es decir, del ser humano, y viene sucediendo desde mediados del siglo XVIII hasta la actualidad, ocasionando cambios significativos en el modo de producción, en las costumbres y hasta en la forma de relacionarse [10]. La contaminación ambiental producida por estas industrias, también llamada contaminación industrial, es una de las principales fuentes de contaminación que surge de la actividad humana, y puede entenderse como la emisión de sustancias nocivas, tóxicas o peligrosas, que son liberadas al medio natural por las industrias, y que se van acumulando en el agua, aire, suelo, alimentos, e incluso en nuestros tejidos. Sin lugar a dudas,





la industria química es una de las más contaminantes, ya que utiliza una amplia gama de recursos como combustibles sólidos, gaseosos y líquido [11].

#### 1.4.- Consecuencias de las Emisiones de Gases Tóxicos

Existen varias consecuencias de las emisiones indiscriminadas y sin ningún tipo de control al medio ambiente, las cuales destruyen la atmósfera, los suelos y la vida en general. Algunas de ellas son la lluvia ácida y el efecto invernadero.

#### 1.4.1.- La Lluvia Ácida

El concepto de lluvia ácida engloba cualquier forma de precipitación que presente elevadas concentraciones de ácido sulfúrico y ácido nítrico. La capa vegetal en descomposición y los volcanes en erupción liberan algunos químicos a la atmósfera que pueden originar lluvia ácida, pero la mayor parte de estas precipitaciones son el resultado de la mala acción humana. El mayor culpable de este fenómeno es la quema de combustibles fósiles procedentes de plantas de carbón generadoras de electricidad, las fábricas y los escapes de automóviles (Figura 1) [12].



Figura 1. Contaminación ambiental producto de la Lluvia Ácida *Fuente: https://www.ecologiaverde.com* 





#### **1.4.2.- El Efecto Invernadero**

El efecto invernadero es un fenómeno natural y beneficioso para la vida en el planeta Tierra. Existen algunos gases presentes en la atmósfera que retienen parte de la radiación térmica emitida por la superficie terrestre tras ser calentada por el Sol, conservando la temperatura del planeta en un nivel adecuado y propicio para el desarrollo de la vida. Sin embargo, la presencia del hombre a partir de sus actividades cotidianas como la agricultura, la ganadería, la industria o el transporte automotor, han aumentado exponencialmente la presencia de estos gases en la atmósfera (especialmente el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>). Trayendo como consecuencia el *Calentamiento Global*. (Figura 2) [13].



**Figura 2.** Contaminación ambiental producto del Efecto Invernadero. *Fuente: https://www.vozdeamerica.com/a/cambio-climatico* 

#### 1.5.- Gas Natural y Gas de Síntesis (Syngas).

El gas natural es un combustible fósil, no renovable, compuesto por una mezcla de hidrocarburos ligeros. Aunque su composición puede variar en función del yacimiento del que se extraiga, está constituido básicamente por metano, el cual suele encontrarse en una proporción aproximada de 90 %. Asimismo, puede contener otros gases como nitrógeno, N<sub>2</sub>, dióxido de carbono, CO<sub>2</sub> o sulfuro de hidrógeno, H<sub>2</sub>S [14].





El gas de síntesis o *Syngas* se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles, además de ser una fuente para la producción de hidrógeno puro y monóxido de carbono [14]. La mayor parte de esta mezcla se destina a la producción de  $H_2$ . De todo el hidrógeno producido, cerca del 70 % se emplea en la síntesis de amoníaco y el restante 30 % se usa en procesos de hidrotratamiento que se llevan a cabo en las refinerías [15].

#### 1.5.1.- Usos y aplicaciones del Gas de Síntesis.

El gas de síntesis se utiliza en la industria principalmente para la síntesis de amoniaco, la síntesis de metanol y la producción de hidrocarburos líquidos (olefinas y parafinas) a través de la reacción de Fischer Tropsch y reacciones relacionadas, así como otras aplicaciones (Figura 3) [16,17,18].



**Figura 3.** Aplicaciones industriales a nivel mundial del Gas de Síntesis. *Fuente: Lugo C., 2017.* 





#### 1.6.- Reformado de Metano

El reformado de metano es un proceso químico con gran relevancia en la química industrial moderna, ya que permite obtener gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO) en presencia de un catalizador, a fin de garantizar la síntesis de hidrocarburos con alto valor agregado y, además, permite transformar gases de invernadero en otros como el *Syngas*.

Existen diferentes tipos de reformado de metano, enumerados en la tabla 1.

**Tabla 1.** Diferentes tipos de reacciones catalíticas para el Reformado de Metano.

Тіро	Ecuación química	$\Delta \mathbf{H}^{o}$		Ec.	
		Kcal/mol	KJ/mol		
Reformado húmedo / de agua	$\mathrm{CH}_4 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{3H}_2$	+49,3	+226,1	Ec. 01	
Oxidación parcial de metano	$\mathrm{CH}_4 + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 \to \mathrm{CO} + 2\mathrm{H}_2$	-8,5	-35,67	Ec. 02	
Reformado seco con CO <sub>2</sub>	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	+59,1	+258,9	Ec. 03	
Fuente: Rostrup-Nielsen, 2002.					

#### 1.6.1.- Reformado húmedo o vapor de agua, RVA

El RVA es un método experimental utilizado para la obtención de gas de síntesis, todo esto a partir de hidrocarburos como el metano, y en presencia de catalizadores metálicos heterogéneos. Este proceso requiere de gran gasto energético y es función del tipo de combustible [14,19,20]. La reacción principal (endotérmica) para el RVA se muestra en la Ec. 01.

$$\begin{array}{c} \Delta \mathrm{H}^{\circ} \\ \mathrm{CH}_{4} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{CO} + 3\mathrm{H}_{2} \\ +49,30 \quad \mathrm{Kcal/mol} \quad \mathrm{Ec.} \ \mathrm{O1} \\ +226,10 \quad \mathrm{Kj/mol} \end{array}$$

En el sector industrial, esta relación H<sub>2</sub>/CO es ajustada a un valor óptimo que permita obtener el subproducto deseado; esto se alcanza a partir de la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (*water gas shift, WGS*), la cual se utiliza para eliminar el CO que se ha formado en la etapa del reformado, a fin de obtener un hidrógeno libre de impurezas, Ec. 04.





$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 +9,80 \text{ Kcal/mol} \text{ Ec. 04} +41,40 \text{ Kj/mol}$$

A T T O

#### 1.6.2.- Oxidación parcial de Metano, OM

La oxidación parcial de metano (Ec. 02) consiste en la combustión incompleta del metano con oxígeno para producir gas de síntesis ( $H_2$ /CO) con una relación de 2:1; esta relación es adecuada para síntesis de metanol o de hidrocarburos líquidos [2].

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

$$-8,50 \text{ Kcal/mol}$$

$$-35,67 \text{ Kj/mol}$$

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

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

El RSM emplea dióxido de carbono como reactivo para la obtención de gas de síntesis, con temperaturas de reacción menores a las usadas en el RVA. Termodinámicamente, la reacción de RSM está favorecida y puede ocurrir a temperaturas superiores a 640 °C; sin embargo, aun cuando la relación en la alimentación es igual a la unidad ( $CH_4/CO_2 = 1$ ), se necesitarían temperaturas superiores a 800 °C para obtener conversiones razonables [21].

La ecuación general del RSM con dióxido de carbono es la siguiente (Ec. 03),

$$\begin{array}{c} \Delta \mathrm{H}^{\circ} \\ \mathrm{CH}_{4} + \mathrm{CO}_{2} \rightarrow 2\mathrm{CO} + 2\mathrm{H}_{2} \\ +59,10 \quad \mathrm{Kcal/mol} \\ +258,90 \quad \mathrm{Kj/mol} \end{array} \qquad \mathrm{Ec.} \ 03 \\ \end{array}$$

El RSM necesita de catalizadores heterogéneos como ciertos óxidos mixtos como las Perovskitas y las espinelas, las cuales han mostrado buena actividad y selectividad en el proceso catalítico.





#### 1.7.- Óxidos Mixtos, OM

Los óxidos mixtos son sólidos formados por la combinación entre diferentes tipos de elementos y el oxígeno. La importancia de estos materiales radica en especial en la formación, composición y estabilidad térmica de las fases cristalinas, y por ende, del estudio estructural de los mismos. Dada la diferencia de tamaño entre los iones O<sup>2-</sup> y los cationes comunes, sólo los iones O<sup>2-</sup> forman la malla fundamental de máxima densidad; esta aglomeración de esferas delimita ciertos huecos tetraédricos u octaédricos en los cuales se alojan los cationes más pequeños.

Entre los óxidos mixtos de más interés están las Espinelas, las Ilmenitas y las Perovskitas.

#### 1.7.1.- Óxidos Mixtos tipo Espinelas

Las espinelas son óxidos binarios de fórmula  $B_3O_4$  o ternarios de fórmula  $AB_2O_4$ . Son generalmente cúbicas, con iones O<sup>-</sup> formando una red cúbica centrada en las caras, FCC. Los cationes metálicos ocupan 1/8 de los sitios tetraédricos y 1/2 de los sitios octaédricos, con 32 iones O<sup>-</sup> en la celda unidad [22], (Figura 4).



**Figura 4.** Sitios tetraédricos y octaédricos, en una estructura cristalina "cúbica" FCC, para un óxido tipo Espinela. *Fuente: Márquez G, 2014.* 





#### 1.7.2.- Óxidos Mixtos tipo Perovskitas

Las *perovskitas* son sólidos (cerámicas) que combinan elementos metálicos con no metálicos, conformando varias familias de materiales que toman estructuras similares entre sí [23]. En general, forman estructuras con intercrecimiento *cúbico*; además, presentan ciertos comportamientos interesantes, entre los más importantes se tiene aislantes, semiconductores, conductores metálicos (manganitas y ferroeléctricos) y superconductores [24].

La modificación controlada de la estructura ideal en las Perovskitas (figura 5), da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y propiedades magnéticas, donde para modificar estos óxidos mixtos (Perovskitas) se intercambian los diferentes elementos presentes en su estructura [25].



**Figura 5.** Estructura cristalina ideal para un Óxido tipo Perovskita, ABX<sub>3</sub>. *Fuente: Márquez G, 2014.* 

#### 1.7.2.1. Síntesis de Perovskitas

La preparación de los óxidos mixtos tipo Perovskitas, requiere de una metodología que proporcione un sólido homogéneo, con una notable mejora del área superficial específica. Existe una diversidad de métodos químicos, entre ellos,





#### Síntesis por Coprecipitación,

Permite obtener un sólido a partir de una disolución. Se realiza a partir de una reacción química, por evaporación del disolvente, por enfriamiento repentino de una disolución caliente o por cambio de polaridad del disolvente [24].

➢ Método del citrato,

Este método aprovecha los grupos carboxilato del citrato, formando puentes entre los metales de transición para dar lugar a la polimerización y formación de geles [26].

#### Método por microemulsión,

En este proceso se forma una dispersión coloidal termodinámicamente estable entre dos líquidos inmiscibles de distinta polaridad que coexisten en una fase debido a una monocapa interfacial de moléculas de surfactante con propiedades hidrofílicas y liofílicas [27].

#### Liofilización,

Proceso experimental que tiene como objetivo separar el agua u otro solvente presentes en disolución, mediante un proceso de congelación y posterior sublimación del hielo a presiones muy reducidas [28].

#### ➢ Método Sol/Gel,

El proceso Sol/Gel envuelve la transición de un sistema desde una fase líquida (Sol) hasta una fase sólida (Gel) mediante reacciones químicas de hidrólisis y condensación de los precursores metálicos [25].

#### Síntesis por combustión, SC,

Método rápido, sencillo y eficaz para la obtención de polvos cerámicos, metálicos (Perovskitas y/o espinelas), vidrios y cementos. En este proceso se usa como fuente de energía el calor liberado en la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso autosostenido [29,30, 31].





#### 1.8.- Desactivación de Catalizadores

La estabilidad de los catalizadores está relacionada directamente a la tendencia de éstos a sufrir desactivación. Hay tres causas que provocan la desactivación de los catalizadores en el RSM [32]:

- 1) Envenenamiento por compuestos de azufre.
- 2) *Sinterización* del soporte y la fase activa.
- 3) *Deposición* de carbón.

Se debe tener especial cuidado de las condiciones de operación del catalizador, en el sistema de reacción, ya que cualquiera de las desactivaciones anteriores es prácticamente irreversible, daña el catalizador y retrasa cualquier proceso industrial, lo que conlleva a una pérdida económica muy costosa.





# 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, 1) en función de la síntesis de las Perovskitas y, 2) de su aplicación catalítica, en la reacción de reformado seco de metano.

#### 2.1.1.- Parte I. Síntesis de Perovskitas

**Lugo C. y Col.** [6] en 2019, sintetizaron una serie de óxidos mixtos del tipo Perovskita de  $A^{}_{1-y}A^{}_{y}B^{}_{1-x}B^{}_{x}O_{3}$  variando ciertos elementos (A = La-Ca-Sr; B = Ni-Co); esta síntesis se llevó a cabo a través del método por combustión en solución (*SCS*) empleando radiación microonda y en presencia de glicina como carburante en una relación  $\Phi$ =0,9. El análisis textural (por el método de punto único) demostró que los sólidos preparados por el método *SCS* presentan valores muy pequeños de área superficial < 10 m<sup>2</sup>/g, típico de este tipo de materiales, revelando la probable presencia de partículas con tamaños nanométricos. Los resultados de DRX muestran para la serie 1 la formación de la fase de la Perovskita deseada con arreglo *cúbico*; la serie 2 muestra una fase tipo Perovskita *ortorrómbica*; ambas series tienen una fase secundaria minoritaria del tipo A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, favorecida con la presencia de níquel en los sólidos. La DRX también mostró tamaños promedio de los dominios cristalinos en todas las Perovskitas por debajo de los 20 nm.

**Benavides L. y Col.** [33] en el año 2018, prepararon nanopartículas de óxido de litio y cobalto (LiCoO<sub>2</sub>), utilizando el método de SCS. Estudiaron cuatro relaciones tipo combustible/oxidante ( $\varphi$ /e) en un rango de 0.5 a 1.25 utilizando almidón como combustible y nitrato de litio y de cobalto como oxidante y fuentes precursoras de los dos metales. Uno de los procesos se llevó a cabo en condiciones estequiométricas ( $\varphi$ /e = 1), mientras que los tres restantes fueron procesos ricos ( $\varphi$ /e = 1,25) o pobres en combustible ( $\varphi$ /e = 0,5 y 0,75). Las muestras fueron llevadas a una combustión de 500 °C. Los autores identificaron en todos los casos, que el material sintetizado tiene aporte de la estructura cristalina romboédrica,





mostrando buen desempeño catalítico. En los análisis de TEM permitió ver materiales poliédricos, altamente facetados y de caras planas, con tamaño de partícula nanométrico entre 20 y 40 nm en las muestras pobres en combustible y entre 10 y 20 nm para las muestras ricas en combustible; los resultados obtenidos muestran que a medida que aumenta la cantidad de combustible hay mayor eliminación de gases en la reacción, permitiendo obtener partículas con tamaños más pequeños. Los patrones de difracción muestran picos anchos característicos de materiales con tamaño de partícula en escala nanométricas, en su mayoría son monofásicas. Concluyeron diciendo que la principal diferencia entre las fases cúbica y romboédrica se encuentra en los picos alrededor de 39 y 66 °.

**Dahl G. y Col.** [34] en 2017, prepararon Perovskitas tipo LaFeO<sub>3</sub> 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 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 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mejora el área superficial específica, pasando de 4 a 18 m<sup>2</sup>/g; este aumento en el área superficial específica da como resultado una mejora importante de la actividad catalítica, a una temperatura de conversión (para la combustión de metano) en muestras preparadas de 70 °C más baja, respecto a las muestras obtenidas por el método de citratos (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 de citratos, provoca una reducción del área específica a valores similares en ambos métodos.

**Vergara E. y Col.** [35] en 2015, sintetizaron y caracterizaron una Perovskita tipo La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>CrO<sub>3</sub>, empleando el método de polimerización-combustión, con ácido cítrico. La DRX del material cerámico calcinado reveló la presencia de una estructura cristalina ortorrómbica nano-estructurada con grupo espacial *Pnma*, con un tamaño promedio del cristal cercano a los 20 nm. La MET permitió revelar que las Perovskitas están conformadas por agregados del orden nanométrico con una serie de propiedades texturales y morfológicas





específicas para una eventual aplicación a nivel catalítico. Finalmente, la valoración de la composición mediante FRX permitió determinar que el control en la composición es uno de los parámetros claves en este proceso de síntesis, lo cual permite validar el método utilizado y posibilita el empleo de los materiales obtenidos en potenciales aplicaciones tecnológicas.

**Pérez M. y Col.** [5] en 2015, sintetizaron óxidos mixtos tipo Perovskitas de LaxSr<sub>1</sub>-xNiyAl<sub>1</sub>yO<sub>3</sub> vía combustión en solución (SCS), variando el combustible (glicina [ $\Phi$ =0,9] y sacarosa [ $\Phi$ =1]) implementando el uso de horno eléctrico y radiación microonda. Los sólidos sintetizados con glicina presentan tamaños promedio de las nanopartículas (33 nm) mayores a los obtenidos con sacarosa (16 nm). Los resultados muestran que con glicina se favorece la fase perovskita, mientras que con sacarosa se favorece otra fase del tipo La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>. La fase que predomina en todos los sólidos es la fase Perovskita (romboédrica) identificada por comparación con la ficha 01-083-0756. Identificaron, además, una segunda fase que corresponde al óxido La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> en menor proporción. La presencia de esta fase se favorece con el aumento de la concentración de níquel en los sólidos preparados por la ruta con sacarosa.

#### 2.1.2.- Parte II. Aplicación catalítica de Perovskitas

**Gangurde L. y Col.** [36] en 2018, prepararon una serie de catalizadores tipo Perovskitas de SrTiO<sub>3</sub> 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, al igual que otra fase minoritaria de TiO<sub>2</sub> (anatasa u octaedrita) para todos los catalizadores obtenidos experimentalmente. 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.

Villarroel M. y Col. [37] en 2017, sintetizaron y caracterizaron catalizadores magnéticos de níquel soportado sobre sílice, haciendo uso de los métodos de impregnación y coprecipitación, para ser usados en la reacción de RSM. El método de impregnación formó de fases metálicas (fase activa de NiO) en la superficie del soporte, como producto de una disolución de sal metálica, mientras que, con el método de coprecipitación, el níquel interactúa fuertemente con la sílice para formar catalizadores de níquel del tipo silicatos, reducibles a altas temperaturas. Los análisis de DRX mostró la presencia de máximos de difracción consistentes con la forma cúbica del óxido de níquel (NiO), con tres máximos de difracción alrededor de  $2\theta = 37, 43 \text{ y} 63^\circ$ , debido a la cristalización de óxido de níquel (NiO), que probablemente ocurre a esta temperatura, quedando luego soportado sobre óxido de silicio. Observaron que el catalizador sintetizado con el método de impregnación, la conversión disminuye gradualmente con el tiempo, sugiriendo que se deposita carbono sobre la superficie de estas partículas, a una velocidad mayor que la velocidad de oxidación del mismo, produciendo un envenenamiento progresivo del sólido en estudio. El avance de la reacción en el catalizador sintetizado con el método de coprecipitación, sugiere que la reacción alcanza condiciones de estado estacionario, con una conversión superior al 80 %. Los productos de reacción fueron exclusivamente H2 y CO con una selectividad a H2 en el orden de 49,1 % y una relación molar de  $H_2/CO = 0.84$ .

Álvarez J. [38] En 2016 estudió catalizadores nano estructurados sobre la base de una serie de óxidos mixtos tipo Hidrotalcitas, HT-NiMgAl, HT-NiMgAl-X (X= Ru, Rh, Pt) y la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y su aplicación al reformado seco de metano para producir gas de síntesis a 973 K y presión atmosférica, en un sistema de flujo continuo. Los sólidos fueron sintetizados por el método de Coprecipitación con urea usando los óxidos mixtos como precursores catalíticos, con la finalidad de favorecer la formación de nanopartículas para optimizar la actividad catalítica y reducir la desactivación del catalizador por formación de carbón. El estudio por DRX mostró que los sólidos tipo espinela presentan fases cristalinas





bien definidas, tipo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con estructura cúbica y de NiO, sugiriendo la presencia de un material homogéneo de alta cristalinidad. El método de Coprecipitación con urea produjo sólidos meso porosos con isotermas de adsorción-desorción tipo IV típicas de estos sólidos. Los resultados de área superficial específica (SBET), fases presentes y tamaño de partículas están entre 5-7 nm.

**Crescencio A.** [39] en 2016, obtuvieron hidrógeno molecular a partir de la reacción de reformado seco de metano en presencia de catalizadores unidimensionales de níquel soportado sobre óxido de cerio (5, 15 y 30 % p/p Ni/CeO<sub>2</sub>). El test catalítico en el RSM mostró que el sólido con alto contenido de níquel y a altas temperaturas, presentó una conversión de metano de ~ 99 %, mientras que la producción de hidrógeno es más alta en comparación a los otros catalizadores sintetizados. Las pruebas de actividad catalítica mostraron que la conversión más alta alcanzada es cuando la reacción se realiza a una temperatura de 700 °C, teniendo como catalizador más activo el que corresponde a 15 y 30 % en peso de níquel, con una producción de H<sub>2</sub> cercana al 30 % y una relación molar CO/H<sub>2</sub> cercana a 1.

**D'Angelo R.** [40] en 2012 estudió las características estructurales y fisicoquímicas de nano catalizadores tipo Perovskita de LaNi<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.3- 0.2- 0.1), a partir del método de combustión en solución (SCS), en una rampa de calentamiento (horno) y asistida por microondas. Los análisis por DRX mostraron que el tamaño de los cristales para todas las series están en el orden de los nanómetros, entre 27-40nm (menores a 100 nm), permitiéndole verificar y obtener un valor más preciso de éste por el método de Rietveld, con un resultado más refinado; Sus patrones de difracción, con esta corrección, muestran la estructura predominante para el óxido mixto tipo Perovskita, como fase principal para los seis sólidos sintetizados, la cual cristalizaron en una celda romboédrica. Haciendo uso de sus parámetros establecidos para el RSM: temperatura de reacción (700°C), masa del catalizador y velocidad espacial, la temperatura fue ideal para los catalizadores obtenidos en este trabajo, mantuvieron en el tiempo (24 horas) su estabilidad térmica y su actividad en la obtención de gas de síntesis; en el caso de los sistemas x=0,3 y x=0,2 presentaron los mejores valores de conversión de metano y dióxido de carbono (32 – 60 %) y (41 – 73 %) respectivamente, estos





catalizadores mantienen dicha conversión en el transcurso del tiempo, la estabilidad de estos sistemas catalíticos en la conversión del metano, es debido principalmente a las especies formadas de Ni, las cuales generan los sitios activos en el catalizador manteniéndose la conversión del hidrocarburo y, para la conversión de dióxido de carbono, se observan valores más elevados en comparación con la conversión de metano, el cual se debe al consumo adicional de H<sub>2</sub> proveniente del metano y del O<sub>2</sub> producto de las reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CO + H<sub>2</sub>O).





#### 2.2.- Planteamiento del problema

Uno de los más indeseados problemas de la vida moderna es la contaminación ambiental, producto de la adición de cualquier sustancia al medio ambiente, que provoque efectos nocivos al hombre, animales y plantas o, que estas sustancias tengan un nivel de concentración por encima de los aceptables en la naturaleza [9].

Las mayores contribuciones al calentamiento global como consecuencia del efecto invernadero son el dióxido de carbono, y el metano; de allí la importancia de tratar de remover y/o transformar estos gases en otros menos dañinos al ambiente. Una ruta alternativa que podría transformar estos gases de invernadero es el reformado de metano, en el cual dichos gases reaccionan para producir gas de síntesis, *Syngas*, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno molecular, importante a nivel industrial [41].

Para obtener el gas de síntesis a nivel industrial, se emplea la reacción de reformado de metano, de la cual existen tres (3) rutas posibles [14,19,20]:

- 1.- Reformado húmedo o con vapor de agua
- 2.- Oxidación parcial
- 3.- Reformado seco de metano

Termodinámicamente el reformado húmedo y el seco poseen valores de calores de reacción similares. La escogencia entre estos tipos de reformado radica en la necesidad del producto, es decir, si se requiere un gas de síntesis rico en combustible ( $H_2/CO = 3$ ) se escoge la vía húmeda, mientras que si lo que se desea es una mezcla útil como materia prima de compuestos químicos ( $H_2/CO = 1$ ) se emplea la vía seca.

La escogencia del reformado seco de metano, es una ruta bastante generosa con el medio ambiente, debido a que se utilizan gases de invernadero ( $CO_2$  y  $CH_4$ ) como especies reactivas, que se transforman en una mezcla  $H_2$  y CO, responsables de la síntesis de compuestos útiles para el hombre [42,43].

En países con yacimientos probados de petróleo, y por tanto, de gas natural como residuo del mismo, además donde existan yacimientos del gas natural, podría ser útil (desde el punto de





vista económico) el empleo de la reacción de reformado seco de metano, ya que el dióxido de carbono se encuentra presente en grandes cantidades, y debe ser separado y almacenado antes de transportar el gas natural; si se emplea el RSM es posible la transformación de los gases de invernadero (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) en *Syngas*. [43]

El principal inconveniente en el reformado seco de metano para su utilización a nivel industrial ha sido la rápida desactivación de sus catalizadores y poca efectividad en la formación de los productos deseados. Las dos causas de desactivación son la deposición de coque y el envenenamiento con impurezas (como el azufre) en la línea de la alimentación. Una manera de evitar la deposición de carbón en la superficie de los catalizadores, sería establecer temperaturas de reacción mayores a 750 °C y relaciones molares de los reactivos (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) menores a 1. Estas condiciones son bastante rudas a nivel industrial, por ello, es necesaria una disminución de la temperatura de reacción manteniendo la relación de los reactivos cerca de la unidad [19].





#### 2.3.- Justificación de la investigación

La química ecológica ha surgido debido a la necesidad de encontrar soluciones a problemas ambientales como el calentamiento global o la lluvia ácida, a partir de la transformación de ciertos gases de invernadero (CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub>), en productos útiles a la humanidad. Una rama de esta química ambiental, dirige sus esfuerzos en optimizar la preparación de catalizadores heterogéneos que permitan la transformación de estas emisiones tóxicas. La reacción de reformado de metano (en presencia de catalizadores tipo Perovskitas) permite transformar estos gases de invernadero en una mezcla H<sub>2</sub> y CO (*Syngas*), la cual tiene múltiples aplicaciones a nivel industrial y petroquímico.

#### 2.4.- Hipótesis

Se espera que óxidos mixtos del tipo *Perovskitas* (basadas en níquel) muestren propiedades catalíticas interesantes que permitan su utilización como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano.

#### 2.5.- Objetivos

#### 2.5.1.- Objetivo General

Sintetizar óxidos mixtos tipo *Perovskitas* con presencia de níquel, a partir del método *SCS*, y probarlos como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano.

#### 2.5.2.- Objetivos Específicos

- 1.- Preparar óxidos mixtos con estructura de Perovskitas a partir del método de combustión en solución, *SCS*, asistida por microondas, empleando glicina como combustible.
- 2.- Modificar la relación estequiométrica de los elementos metálicos presentes en los óxidos mixtos.





- 3.- Realizar una caracterización de los sólidos sintetizados, a partir de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de rayos X (DRX) en polvo.
- 4.- Estudiar el desempeño catalítico de estas Perovskitas basadas en níquel, en la reacción de reformado seco de metano.

#### 2.6.- Metodología Experimental

#### 2.6.1.- Síntesis por combustión en solución, SCS

La preparación de los óxidos tipo Perovskitas se llevará a cabo a partir de la síntesis por combustión en solución, *SCS*, referida por Patil y Col. [44] y Mukasyan y Col. [45,46]. Inicialmente se pesa una cantidad determinada de los precursores metálicos y de la glicina. Luego, se disuelven en agua desionizada en una relación equimolar (1:1) a unos 80 °C, en agitación constante durante 25 minutos, hasta obtener una solución homogénea. La solución preparada presenta un *pH* menor a 1, por lo que debe ajustarse lentamente a un valor cercano a 5, empleando hidróxido de amonio al 30 %; al final se obtiene una solución gelificada.

Luego de alcanzada la gelificación de la solución, se realiza la inducción de la ignición vía radiación microondas. La mezcla precursora se coloca en una cápsula de porcelana con tapa, con orificios especiales que fungen como respiradero. Finalmente, se obtiene un polvo fino y de color negro (óxido mixto tipo Perovskitas).

El esquema de trabajo para la síntesis de las Perovskitas, usando la síntesis por combustión en solución, *SCS*, será el descrito a continuación:







Reacción asistida vía microondas,







#### 2.7.- Técnicas de Caracterización

Las distintas técnicas de caracterización que serán descritas, permitirán realizar un estudio cuantitativo de los sólidos sintetizados, en función de validar la metodología empleada durante la síntesis, para luego, utilizarlos como catalizadores en el RSM.

#### 2.7.1.- Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier, TFIR

La *FTIR* es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de sólidos del tipo soportes, catalizadores y adsorbentes en catálisis heterogénea, y su utilización más común es la identificación de especies adsorbidas y el estudio de éstas en la superficie del material. Esta técnica es ideal para la identificación de grupos funcionales de muestras (como sólidos y/o adsorbentes) o de especies adsorbidas sobre ellas, ya que tiene la capacidad de señalar sitios catalíticamente activos, estudiando los modos vibraciones moleculares. La *FTIR* emplea la región infrarroja del espectro electromagnético (Figura 6) [47].



**Figura 6.** Diagrama del Espectro Electromagnético mostrando el tipo, longitud de onda, frecuencia y temperatura de emisión de cuerpo negro. *Fuente:* <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro\_electromagn%C3%A9tico\_</u>





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

Para este estudio se utilizará un Espectrofotómetro Infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo *Frontier*, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (Figura 7).



**Figura 7.** Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de Los Andes. *Fuente: propia.* 

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

La difracción de rayos X se basa en la Ley de Bragg, es decir, estudia las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, ya que permite predecir los ángulos en los que estos rayos son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos), figura 8. [48].

Cuando un haz de este tipo de rayos con longitud de onda  $\lambda$ , incide sobre un cristal, la mayoría de los fotones atraviesan los planos del cristal (separados a una distancia *d*) sin sufrir cambios de dirección. Sin embargo, una pequeña fracción de éstos choca con los núcleos de los átomos




que constituyen los planos, y son dispersados a determinados valores del ángulo  $\theta$ . La resultante de las ondas difractadas es una combinación de éstas, con diferentes grados de interferencias constructivas y destructivas. El resultado obtenido contiene información de los máximos de difracción y a esto es lo que se denomina patrón de difracción [48].



Figura 8. Ilustración de la Ley de Bragg. Izquierda: estructura tipo NaCl. Centro: Interferencia Constructiva (se cumple la Ley de Bragg. Derecha: Interferencia Destructiva (no se cumple). *Fuente: Perles, 2015.* 

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa en la Ley de Bragg (Ec. 05),

$$n\lambda = 2d_{hkl} \mathrm{sen}\theta_{hkl}$$
 Ec. 05

Dónde,

n=0, 1, 2, 3.  $\lambda = longitud de onda de los rayos X incidentes.$   $d_{hkl}=$  distancia entre los planos de la red cristalina.  $\theta_{hkl}=$  ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Esta técnica se empleará para la identificación de la fase(s) cristalina(s) presente(s) en el sólido sintetizado; este estudio se realizará por comparación con la base datos International Center for Diffraction Data, ICDD, a través del programa X'Pert High Score Plus, cuya licencia de uso la tiene el Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.







Figura 9. Difractómetro Buker D8 Advance, Laboratorio de Cristalografía, Universidad Industrial de Santander, Colombia. *Fuente: Propia.* 

Las medidas se efectuarán en un difractómetro Buker D8 Advance, con radiación de CuKalfa 1.5406 Angström, con el equipo operando a 40 kV y 40 mA, registro de datos en el rango de 2° a 70°, tiempo por paso de 0.6 s y paso de 0.02035, ubicado en el Laboratorio de Espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander, Colombia. (Figura 09).

### 2.7.3.- Cromatografía de gases, CG.

La *CGases*, es un método físico de separación en el cual los componentes (a separar) se distribuyen entre dos fases, una de ellas constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria [49].

A diferencia de muchos otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito, sino que su única función es transportar el analito a lo largo de la columna. Los componentes básicos de un instrumento de *CGases* característicos son: a) Sistema de gas portador, b) Sistema de inyección de muestra, c) Configuraciones de columna y horno de columna y, d) Sistema de detección.





## 2.7.3.1. Sistema de gas portador:

El gas de la fase móvil en CG se llama gas portador. El helio es el más usado, pero también se utiliza argón, nitrógeno e hidrógeno. El suministro del gas portador es el primer paso en el proceso de análisis por cromatografía de gases, el cual fluye hacia el interior del inyector, pasa por la columna y se introduce luego en el detector.

### 2.7.3.2. Sistema de inyección de muestra:

Para que la columna sea eficiente se requiere que la muestra sea de un tamaño adecuado; una inyección lenta o unas muestras de tamaño excesivo producen ensanchamiento de bandas y una deficiente redisolución. En ocasiones se trabaja con controlador de flujo de forma manual por el operador. Mediante unas válvulas, como las que se ilustran en la figura 10, se pueden obtener muestras de gases y líquidos reproducibles para el análisis cuantitativo. Con este dispositivo resulta posible controlar de forma automática por el sistema los tamaños de muestras a ser analizadas [50].



Figura 10. Válvulas de muestras giratorias. (a) posición de la válvula para el llenado del bucle de muestras ABC; (b) posición para introducción de la muestra en la columna. *Fuente: Skoog, 2005.* 





# 2.7.3.3. Columnas Cromatográficas.

Las columnas empleadas en CG están fundamentadas en dos partes esenciales: la fase estacionaria y el tubo capilar. Las columnas contienen una delgada película de ~ 0.1 - 10.0 µm, con un polímero que es térmicamente estable, con alto peso molecular y que recubre las paredes internas del tubo. Este recubrimiento de carácter polimérico es conocido como la fase estacionara en CG.

Las moléculas de las muestras al estar dentro de la columna son distribuidas por la fase estacionaria y móvil. Las moléculas de la fase móvil descienden a través de la columna y las moléculas de la fase estacionaria quedan estacionadas de forma temporal. Los tipos generales de columna en la CG son dos,

- 1.- Columnas empaquetadas y,
- 2.- Columnas tubulares abiertas o capilares [50].

La figura 11 muestra una columna *Porapak-Q* usada experimentalmente en el desarrollo práctico a 700 °C. Las aplicaciones a temperaturas tan altas requieren fases estacionarias especiales y tubos que no se descompongan. La columna mostrada es tubular y de acero inoxidable.



Figura 11. Columna Porapak-Q recubierta de polivinilbenceno. *Fuente: Propia.* 





# 2.7.3.4. Sistema de detección

Se ha investigado y empleado decenas de detectores en la separación por CG. Las principales características recomendables en un detector de CG serían:

- 1.- Sensibilidad adecuada. Buena estabilidad y reproducibilidad.
- 2.- Respuesta lineal.
- 3.- Intervalos de temperaturas desde la ambiental hasta la temperatura de trabajo.
- 4.- Tiempo de respuesta breve e independiente de la velocidad del flujo.
- 5.- Alta fiabilidad, fácil empleo.
- 6.- Similitud o respuestas predecibles y selectivas hacia una clase de muestra.
- 7.- Que no destruya la muestra.

# 2.7.3.4.1.- Tipos de Detectores

La siguiente tabla enumera algunos de los detectores más utilizados en CGases.





El detector de conductividad térmica fue el utilizado en *CGases* para hacer un seguimiento a la reacción de reformado seco de metano, ya que la columna Porapak Q permite estudiar gases permanentes en presencia de CO<sub>2</sub>.





# 2.7.3.4.1.1.- Detectores de conductividad térmica (TCD)

Este detector fue uno de los primeros que se usaron en CG y todavía tiene muchas aplicaciones. Se fundamenta en los cambios de la conductividad térmica de la corriente del gas a causa de la presencia de moléculas del analito. El sensor en un TCD consiste en un elemento que es calentado eléctricamente y cuya temperatura a una potencia eléctrica contante, depende de la conductividad térmica del gas que circula (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema de (a) una celda de TCD y (b) un conjunto de dos celdas de detector de muestras y dos celdas de detector de referencia. *Fuente: Skoog, 2005.* 

### 2.7.4.- Sistema de Reacción

El sistema de reacción empleado para el test catalítico, en la reacción de reformado seco de metano para la formación de gas de síntesis, consta de tres zonas principales, 1) una zona de alimentación, 2) una zona de reacción y 3) una zona de análisis (Figura 13).







**Figura 13.** Esquema del sistema de reacción para el estudio catalítico del reformado seco de metano con Perovskitas como catalizadores heterogéneos. *Fuente: Lugo, 2017.* 

### 2.7.4.1.- Zona de Alimentación de los Gases

La zona de alimentación está compuesta por dos líneas de alimentación, referidas a una mezcla de metano y dióxido de carbono, en iguales proporciones, con un regulador de presión en dos etapas, que permite controlar la entrada del gas 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. Estos reguladores de flujo, así como el sistema, se encuentran dentro de una campana de extracción de gases elaborada en material plástico resistente.

### 2.7.4.2.- Zona de Reacción

La zona de reacción está compuesta de un reactor de cuarzo en forma de U. El diseño de este reactor permite colocar los sólidos (Perovskitas 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 (en una rampa de calentamiento controlada) de reacción, para poder llevar a cabo las pruebas catalíticas. El tiempo de análisis se prolongará por unos 200 minutos. La zona de reacción también se encuentra dentro de una campana de extracción de gases elaborada en material de plexiglás.

# 2.7.4.3.- Zona de Análisis

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



Figura 14. Sistema de reacción para las pruebas catalíticas RSM. CGases marca HP modelo 6890 plus, ubicados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA. *Fuente: Lugo, 2017.* 





Todos los componentes que constituyen las tres zonas, se encuentran asignados al Laboratorio de Cinética y Catálisis en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Figura 14).

# 2.8.- Cronograma de Actividades

					Mes	es d	el añ	io 20	22			
Actividades	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Revisión bibliográfica	$\checkmark$											
Síntesis de óxidos tipo (Perovskitas)				$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$					
Caracterización de óxidos mixtos						$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$			
Presentación del seminario I, TEG											$\checkmark$	
Pruebas catalíticas para RSM									$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	
Presentación del seminario II, TEG												
Defensa de TEG												

## Fechas tentativas de presentación de los seminarios:

Seminario 2: Segunda semana de mayo 2023.

Defensa TEG: Cuarta semana de mayo 2023.





# CAPÍTULO 3 Resultados y Discusiones





## Capítulo 3. Resultados y Discusiones

# 3.1. Síntesis de los catalizadores tipo Perovskita.

Los sólidos sintetizados se prepararon empleando la Síntesis por combustión en solución (SCS), con glicina como combustible y en presencia de radiación microondas [29,30,31].

# 3.1.1. Método de Combustión en Solución (SCS).

Se prepararon cinco (05) sólidos a partir de la síntesis por combustión en solución, para ser usados como catalizadores heterogéneos en el RSM. Las Perovskitas tipo  $Mg_{1-y}Sr_yNi_{1-x}Fe_xO_3$  obtenidas, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Series de catalizadores de óxidos mixtos del tipo Mg<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> preparadas.

Nº	Perovskita	Código
1	$Sr_{0.7}Mg_{0.3}FeO_3$	E/Fe-1
2	Sr <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> Ni <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	E/NiFe-2
3	$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_{3}$	E/NiFe-3
4	$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.7}Fe_{0.3}O_{3}$	E/NiFe-4
5	$Sr_{0.7}Mg_{0.3}NiO_3$	E/Ni-5



**Figura 15.** Reacción autosostenida para SCS del óxido tipo Perovskita, a) al inicio de la combustión b) producto final, polvo aspecto esponjoso.

Fuente: (a) Luego C., 2017 y, (b) propia





La síntesis SCS es exotérmica y rápida, dura desde varios segundos hasta algunos minutos y alcanza altas temperaturas entre 700 a 2000 °C. El frente de combustión se propaga a través de toda la mezcla de manera autosostenida, dando lugar a la formación de los productos finales sin la participación de cualquier energía externa adicional [51].

La figura 15 muestra el inicio de la combustión durante la síntesis de las Perovskitas y, luego, el producto final obtenido, un polvo grisáceo y de aspecto esponjoso, que será macerado para su posterior utilización como catalizador en el RSM.





# 3.2. Espectroscopia infrarroja, FT-IR.

La figura 16 muestra los espectros FT-IR de los cincos óxidos tipo Perovskita tipo Mg<sub>1-</sub> <sub>y</sub>Sr<sub>y</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, sintetizados por el método de combustión en solución (SCS), empleando glicina como combustible y asistido vía microondas. En la Tabla 4 se muestra la asignación de las bandas de los espectros infrarrojos obtenidos para dicha serie.



**Figura 16.** Espectros infrarrojos de los óxidos mixtos del tipo Perovskitas sintetizados de la serie Mg<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

La banda fundamental presente en 3414.40 cm<sup>-1</sup> corresponden a la absorción especifica de estiramientos de tensión simétricas y asimétricos, las cuales siguen la dirección del enlace en el grupo O-H, debido a moléculas de agua coordinadas en los óxidos, de OH libres del grupo ácido y OH de moléculas de agua derivadas del proceso de la síntesis experimental





[52,53,54]. Entre 2925.20 y 2855.50 cm<sup>-1</sup> se pueden observar dos bandas que corresponden a cambios en la distancia interatómica (tensión) a lo largo del eje del enlace  $CH_2$ –C=O con hibridación sp<sup>3</sup> [55]; estos grupos provienen del posible exceso de combustible en la síntesis del material. La banda ubicada a 2484.0 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones del enlace simétrico sp<sup>2</sup> del O=C=O (contribución del aire que rodeaba al sistema de reacción de síntesis) [56]. En 1630.40 cm<sup>-1</sup> se tiene una señal asociada a la deformación asimétrica permitida del ion carboxilato (COO-M), como compuesto químico eléctricamente neutro, debido a un quelato formado en el proceso de reacción [57]. La banda cercana a los 1457.0 cm<sup>-1</sup> se puede asignar a vibracionales de estiramiento asimétrico de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) procedentes de la síntesis experimental y/o carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) absorbidos de la atmósfera [58,59,60,61].

v (Ref.) cm <sup>-1</sup>	v (cm <sup>-1</sup> )	Enlace	Asignación
3440	3414.4	0–Н	Estiramiento de tensión (m) del enlace NH
3050-2870	2925-2855	СН2-С=О	Estiramiento de tensión (m) del enlace C-H
2368	2484	0=C=0	Estiramiento simétrico O=C=O
1650-30	1630.4	СОО-М	Deformación del enlace COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>
1470-40	1457	N-0/C-0	Vibraciones de torsión del enlace
1384	1384.3	N–O	Estiramientos de tensión del enlace N-O
1040	1071.4	С-О	Estiramientos de tensión del enlace C-O
1025	1025.8	С–Н	Flexiones fuera del plano del enlace C-H
862	874.07	Sr–O	Vibraciones de tensión del enlace Sr-O
860	859.15	Mg–O	Vibraciones de formación del enlace Mg-O
717	706.67	Sr–O	Vibración de tensión del enlace Sr-O
558	596.3	Fe–O	Vibraciones de flexión del enlace Fe-O
522	522.45	Ni-O	Vibración del enlace Ni-O
~430	451.87	Sr–O	Vibración asimétrica del enlace Sr-O
~423	413.06	Ni–O	Vibración de flexión metal-oxígeno Ni-O

**Tabla 4.** Asignación de bandas del espectro infrarrojo de los óxidos sintetizados, para la serie Mg1 "Sr"Ni1 "Fe"O2

Por otro lado, la banda a 1384.30 cm<sup>-1</sup>, puede corresponder con el modo de tensión simétrico/estiramiento simétrico de grupo  $NO_2$  (enlace N-O) asociado a compuestos de





coordinación bidentados [62]. Seguidamente de las bandas presentes en 1071.40 y 1025.80 cm<sup>-1</sup> corresponden con el modo de flexión en el plano del enlace C-O asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, que están presentes en todos los precursores y que contienen información sobre el NH<sub>4</sub>OH adicionado en el proceso de ajuste del *pH* [63].

A baja longitud de onda se tienen las asignaciones de los modos vibracionales permitidos en cuanto a los metales utilizados: Hierro, Níquel, Estroncio y Magnesio. La señal en 874.07 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones de flexión del enlace Sr-O en un sitio octaédrico [64,65]. En 859.15 cm<sup>-1</sup> se observa una banda característica de las vibraciones de formación del enlace Mg-O cúbico [66]. La señal en 706.67 cm<sup>-1</sup> se debe a las vibraciones de tensión del enlace Sr-O [67]. En 596.3 cm<sup>-1</sup> se observa un pico que va despareciendo conforme se sustituye el hierro por el níquel en la estructura del sólido, y es debido a vibraciones de flexión del enlace Fe-O en la estructura octaédrica MO<sub>6</sub> [68,69]. La señal cercana a los 522.45cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones de tensión del enlace Ni-O [70]. En 451.87 cm<sup>-1</sup> aparece un pico referente a las vibraciones asimétricas del enlace Sr-O [71]. Finalmente, la banda en 413.06 cm<sup>-1</sup> es debido a la vibración de flexión metal-oxígeno Ni-O [70].





# 3.3. Difracción de Rayos X

La figura 17 muestra los patrones de difracción de los sólidos obtenidos a partir de la síntesis por combustión en solución. Para poder identificar por comparación la(s) fase(s) presente(s) en los óxidos mixtos, se utilizó el software X'Pert HighScore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD.



**Figura 17.** Patrones de Difracción de los óxidos sintetizados. (a) EP-02 (Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>); (b) EP-03 (Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>); (c) EP-04 (Ni<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>); (d) Ficha: 01-070-1333 (Perovskita La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>).

La fase que predomina en todos los sólidos es la Perovskita  $La_2NiO_4$  (tetraédrica), identificada con la ficha 01-070-1333 [72]. La formación de la fase Perovskita, se ve favorecida en los sólidos preparados con glicina. Al utilizar glicina como combustible, se alcanzan mayores temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a la formación





de la fase Perovskita [5]. Se debe tomar en cuenta que un calentamiento a temperaturas elevadas puede romper la estructura de la Perovskita, lo cual resulta en la formación de fases metálicas llamadas Ruddlesden-Popper que tienden a formar una estructura *Perovskita en Capas* tipo  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  [73].

La primera fase identificada con la ficha 01-070-1333 (Mueller-Buschbaum y col., 1978) sugiere una estructura de *Perovskita en Capas*,  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , donde n=1, es decir del tipo A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>, específicamente **La<sub>2</sub>NiO**4. Este tipo de material cerámico se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas [74]. La formación de vacancias del ion oxígeno causa cambios en ABO<sub>3</sub>, y conduce a una transición de la fase estructural que implica el reordenamiento de las vacantes de oxígeno y lleva a la formación de la Perovskita en capas A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>.

Al igual que las Perovskitas ABO<sub>3</sub>, las Perovskitas Ruddlesden-Popper poseen propiedades interesantes como la superconductividad y actividad catalítica [75].

### 3.3.1.- Cálculo del tamaño de dominio de cristalito (ecuación 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 óxidos sintetizados, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 06) [44]. 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 (Figura 18).

$$\beta = \frac{0.89 \, x \, \lambda}{FWHM(S) \, x \, \cos 2\theta}$$
 Ec. 06

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  $\theta$ .

$$FWHM(S) = \frac{SF \ x \ \text{Å}rea}{Altura}$$
Ec. 07

Departamento de Química, ULA





Donde;

SF es una constante relacionada con la forma del perfil y es ~ 0.85. Área es la suma de la intensidad neta de todos los puntos que forman el pico de difracción. 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 18. Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito.

En la Tabla 5 se muestran los tamaños de dominio de cristalito, determinados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 06), en la cual se puede observar que los sólidos preparados tienen un tamaño de dominio cristalino promedio que se encuentra dentro del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.





**Tabla 5.** Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros de cristalito determinados.

N°	Código	SF	Área	Altura	k	λ(Cu)	20	cos20	FWHM(S)	d(nm)
1	EP-02	0,85	209,8	956,6	1,00	1,54	31,3256	0,99592	0,1378	11,221
		0,85	209,8	956,6	0,89	1,54	31,3256	0,99592	0,1074	7,382
2	EP-03	0,85	256,4	996,7	1,00	1,54	31,3202	0,99542	0,1968	7,861
		0,85	256,4	996,7	0,89	1,54	31,3202	0,99542	0,1133	6,297
3	EP-04	0,85	234,1	1034,6	1,00	1,54	31,3251	0,99588	0,1378	11,222
		0,85	234,1	1034,6	0,89	1,54	31,3251	0,99588	0,1068	7,156





## 3.4. Pruebas Catalíticas.

### 3.4.1. Reformado seco de metano

#### **3.4.1.1. Balance de masas**

Para la conversión de un componente A, se tiene que,

# $A \rightarrow Productos$

En un sistema de lecho fijo la velocidad de acumulación de A en el sistema depende de los flujos molares de A en la entrada y la salida del reactor:

- F<sub>AO</sub> (flujo molar de A en la entrada del reactor)
- F<sub>AE</sub> (flujo molar de A en la salida del reactor)

La velocidad con la que el componente A entra en los sitios activos del catalizador, depende de la relación entre ese gas (A) que viene hacia el catalizador y la cantidad que circula, por tanto, la acumulación de los productos está relacionada a la velocidad de reacción ( $r'_A$ ) y a la masa del catalizador (w); entonces:

$$\left[\left(\frac{\text{Velocidad Rx}}{\text{masa catalizador}}\right) \text{masa catalizador}\right] - \left([F_{AO}] - [F_{AE}]\right) = \text{[velocidad acumulación]} \quad \text{Ec. 08}$$

Que es igual a,

$$[r'w] - ([F_{AO}] - [F_{AE}]) = [velocidad acumulación]$$
 Ec. 09

En el estado estacionario la velocidad de acumulación es igual a cero,

$$[r'w] - ([F_{AO}] - [F_{AE}]) = 0$$
 Ec. 10



## 3.4.1.2. Cálculo de la velocidad de reacción

De la ecuación 10 se puede despejar la velocidad de reacción (r'), que es la relación del flujo que está interactuando en la superficie del catalizador en función de la masa del catalizador, dependiendo primordialmente la velocidad de reacción de la masa del catalizador colocada en el reactor.

$$r' = {[F_{AO}] - [F_{AE}] \over w}$$
 Ec. 11

En términos de las concentraciones, la ecuación 11 se transforma en,

$$r' = \frac{v_0 C_{AO} - v C_{AE}}{w}$$
 Ec. 12

Donde,

 $v_0 = flujo volumétrico de A en la entrada del reactor$ v = flujo volumétrico de A en la salida del reactor $<math>C_{AO} = concentración de A en la entrada del reactor$  $C_{AE} = concentración de A en la salida del reactor$ 

Tanto  $v_0$  como v (flujos volumétricos de A en la entrada y la salida del reactor respectivamente), son muchos más fáciles de medir experimentalmente. Las C<sub>AO</sub> y C<sub>AE</sub> se pueden medir fácilmente mediante la cromatografía de gases en línea al reactor. La ecuación 12 puede reescribirse,

$$r' = \frac{[F_{AO}]}{w} - \frac{[F_{AE}]}{w}$$
 Ec. 13

Conociendo la velocidad espacial (VE), se puede sustituir en la Ec. 13,

$$VE = \frac{[F_{AO}]}{W}$$
 Ec. 14









Entonces,

$$r' = VE - \frac{[F_{AE}]}{W}$$
 Ec. 15

La fracción molar (X), convertida de A, es igual a (Ec. 16):

$$X = 1 - \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}}$$
 Ec. 16

 $moles_{AE} = moles \ de \ A \ en \ la \ entrada \ del \ reactor moles_{AO} = moles \ de \ A \ en \ la \ salida \ del \ reactor$ 

El coeficiente moles<sub>AE</sub>/moles<sub>AO</sub> es la fracción de A sin reaccionar, por lo que  $F_{AO}$  es producto de  $F_{AE}$  por este coeficiente:

$$[F_{AE}] = [F_{AO}] \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}}$$
Ec. 17

Sustituyendo, la Ec. 17 en la Ec. 15, se tiene que,

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

Usando la Ec. 16 en la Ec. 18,

$$\mathbf{r}' = VE\left(1 - \frac{\text{moles}_{AE}}{\text{moles}_{AO}}\right)$$
  
 $\mathbf{r}' = \mathbf{VE}.\mathbf{X}$  Ec. 19

La Ec. 19 se puede usar para calcular directamente r' con un valor de *VE* dado; también se podría calcular más exhaustivamente graficando la fracción convertida *X* en función de 1/VE, cuya pendiente sería la velocidad de la reacción, r'.





Considerando que:

Conversión (%) = 
$$X.100$$
 Ec. 20

Si se convierte la velocidad espacial (*VE*) a moles (usando el volumen molar de un gas ideal), llevando a segundos y considerando que la composición de la mezcla alimentada al reactor es 50:50 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, 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 ( $VE_{CH4}$ ).

Si se establecen condiciones estándar de presión y volumen:

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

Los resultados se muestran en la Tabla 6,

Transformación de	a verberada espuerar v E a
VE (mL/g.h)	VE CH4 (mol/g.s)
80.000	4,96x10 <sup>-4</sup>
100.000	6,20x10 <sup>-4</sup>
120.000	9,92x10 <sup>-4</sup>

**Tabla 6.** Transformación de la velocidad espacial *VE* a *VE*<sub>CH4</sub>.





# 3.4.1.3. Calibración del Sistema de reacción.

Las figuras 19 y 20 muestran las curvas de calibrado para los gases reactivos, metano y dióxido de carbono y, los productos hidrógeno y monóxido de carbono, todos los gases involucrados en esta reacción. La calibración nos permite determinar los coeficientes de respuesta del detector de conductividad térmica (TCD) para los compuestos involucrados experimentalmente en la reaccion catalitica del RSM. Realizandolo con distintos volúmenes, de forma ascendente y descendente de cada compuesto a presión atmosférica, con un controlador de flujo.



Figura 19. Curva de calibrado de los gases *reactivos* de la reacción de RSM, metano y dióxido de carbono.







Figura 20. Curva de calibrado de los *productos esperados* de la reacción de RSM, monóxido de carbono e hidrógeno.

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 7.

Como se puede observar en las curvas de calibrado, el detector de conductividad térmica (TCD) posee un coeficiente de respuesta distinto para cada compuesto. En la Tabla 8 se muestran las razones de los coeficientes de respuesta respecto al CO.





Compuesto		Calibración Ascend	ente
	r <sup>2</sup>	m	b
CH <sub>4</sub>	0,9994	$1,00 \times 10^{+7}$	171,57
$CO_2$	0,9959	$5,00 \times 10^{+6}$	67,33
CO	0,9989	$3,00 \times 10^{+6}$	0,67
$H_2$	0,9990	$3,00 \times 10^{+7}$	50,92
Compuesto		Calibración Descend	lente
_	r <sup>2</sup>	m	b
CH <sub>4</sub>	0,9991	$1,00 \times 10^{+7}$	100,96
$CO_2$	0,9984	$5,00 \times 10^{+6}$	92,48
CO	0,9964	$3,00 \times 10^{+6}$	34,01
$H_2$	0,9957	$3,00 \times 10^{+7}$	407,39
Compuesto		Calibración Prom	edio
	r <sup>2</sup>	m	b
$CH_4$	0,9993	$1,00 \times 10^{+7}$	136,27
$CO_2$	0,9972	$5,00 \times 10^{+6}$	79,90
CO	0,9977	$3,00 \times 10^{+6}$	17,35
H <sub>2</sub>	0,9974	$3,00 \times 10^{+7}$	229,15

<b>1</b> abia $7$ $1$ and $1$ and $1$ $0$ is a constant of the rest of the r	Tabla 7	. Parámetros	de la O	Calibración	de los	distintos	gases i	nvolucrados	en	el RS	SM
--	---------	--------------	---------	-------------	--------	-----------	---------	-------------	----	-------	----

*m* (*pendiente*) *b* (*corte*)

Tabla 8. Respue	sta del TCD con r	especto a casa es	pecie en el RSM.
-----------------	-------------------	-------------------	------------------

Compuesto	Respuesta TCD relativa al CO
$CO_2$	1,26
$H_2$	8,29
$CH_4$	3,76
CO	1,00

## 3.4.1.4. Calibración de los parámetros de reacción

Para determinar ciertos parámetros relevantes como los rangos de temperatura y velocidad espacial para un régimen cinético en la reacción (donde la conversión está limitada por la velocidad de la transformación química y no por la termodinámica), se realizaron algunos experimentos preliminares.





En función de estos experimentos, las mejores condiciones para estudiar la cinética en los catalizadores sintetizados, en el sistema de reacción utilizado, son las que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Condic	iones reales del an	álisis, obtenidas por traba	ajo experimental.
Masa del	Flujo total	Rango	Rango VE
catalizador (g)	(mL/min)	Temperatura (°C)	(mL/g.h)

# 3.4.1.5. Procedimiento Experimental.

## Condiciones de Pre - tratamiento.

Se colocaron 0.030 mg de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U y se realizó el pre - tratamiento del óxido pasando hidrógeno molecular a razón de 30 mL/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, durante 15 minutos.



Figura 21. Ciclo térmico de análisis en la reacción de reformado seco de metano.





# Condiciones del Sistema de Reacción.

Posteriormente, se dejó pasar la mezcla de reacción compuesta por  $CH_4$ ,  $CO_2$  con un flujo total de 40 mL/min a través del lecho catalítico (20 mL  $CH_4$  / 20mL  $CO_2$ ). El sólido fue sometido a una rampa de calentamiento a la temperatura de reacción, 700 °C, donde permaneció unas tres (3) horas. El esquema de la figura 21 muestra el ciclo de análisis estudiado.

## 3.4.1.6. Resultados del Test Catalítico.

Las conversiones de los gases reactivos metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y la selectividad de los productos formados monóxido de carbono e hidrógeno, además de la relación molar H<sub>2</sub>/CO, para los catalizadores sintetizados  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3$ , se muestran en la figura 22 (datos en el anexo 1).















**Figura 22.** Conversiones de los gases reactivos CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, selectividades de los productos CO y H<sub>2</sub> y relación H<sub>2</sub>/CO para las Perovskitas Sr<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> a 700 °C.

Las pruebas catalíticas para los óxidos tipo Perovskitas a una temperatura de 700 °C, indican que la sustitución parcial del hierro por el níquel favorece la actividad catalítica y selectividad de la reacción de RSM hacia la formación de gas de síntesis (ver figura 22). Todos los catalizadores presentan una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción (~ 200 minutos), revelando su excelente resistencia a la sinterización y poca desactivación por deposición de carbono. La estabilidad en este tipo de materiales está relacionada con partículas metálicas (de níquel y hierro) de tamaño muy pequeño, así como a una fuerte interacción de estos sitios metálicos con la estructura cuando se alcanzan temperaturas elevadas [76,77].

La conversión de dióxido de carbono se ve favorecida respecto de la de metano en todos los sólidos (P/NiFe), debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde parte del CO<sub>2</sub> (reactivo) reacciona con el H<sub>2</sub> formado, para producir monóxido de carbono y vapor de agua (Ec. 04).

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$$
 Ec. 04





La relación molar de las especies obtenidas  $H_2/CO$  muestra valores menores a la unidad, en todos los catalizadores, debido de nuevo a la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. 04), 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 estequiometria de la reacción de reformado seco de metano [42,78].

La selectividad a gas de síntesis está alrededor de los 76 % para los catalizadores sintetizados; estos valores se deben probablemente a las reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos del catalizador.

Las Perovskitas (de níquel y hierro) utilizadas como catalizadores en la reacción de Reformado seco de Metano a 700 °C, con la mayor conversión de metano para fueron P/NiFe-3, seguida de P/NiFe-2 y P/NiFe-4. Parece existir un efecto sinergético entre los metales Ni y Fe que probablemente mejora las propiedades del sitio activo en la superficie del catalizador.





# 3.4.1.7. Test Catalítico Promedio.

Las conversiones *Promedio* del gas reactivo metano, para los catalizadores sintetizados  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3$ , se muestran en la figura 23 (datos en el anexo 2).



**Figura 23.** Conversión *Promedio* de CH<sub>4</sub>, para las Perovskitas sintetizadas tipo  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3 a 700$  °C.

En este gráfico se observa que todos los sólidos bimetálicos, presentan mayores conversiones del hidrocarburo (metano) a la temperatura de reacción 700 °C. El orden de conversión promedio de metano para los catalizadores sintetizados fue:



En conclusión, parece existir un efecto sinergético entre los metales Fe y Ni que favorece la conversión de metano. Además, es posible que estos metales tengan una fuerte interacción con la estructura de la Perovskita, favoreciendo la actividad catalítica hacia el craqueo del hidrocarburo y sean resistentes a la deposición de carbono [77].





Las conversiones *Promedio* del dióxido de carbono, para los catalizadores sintetizados Sr<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, se muestran en la figura 24 (datos en el anexo 2).



Figura 24. Conversión *Promedio* de CO<sub>2</sub>, para las Perovskitas sintetizadas tipo  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3 a 700$  °C.

La conversión del dióxido de carbono se ve favorecida respecto del metano en todos los catalizadores preparados, debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde parte del  $H_2$  que se está formando reacciona con CO<sub>2</sub> para generar pequeñas contribuciones de CO y vapor de agua (Ec. 04) [79].

Las selectividades *Promedio* del monóxido de carbono e hidrógeno, para los catalizadores sintetizados Sr<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, se muestran en la figura 25 (datos en el anexo 2).

La selectividad hacia los productos de la reacción de RSM ( $H_2$  y CO), presenta valores intermedios esperados y cercanos casi todos entre los 40 y 50 %; este porcentaje puede deberse a las condiciones extremas del análisis y/o a reacciones secundarias que ocurren en simultaneo con el test catalítico, y que, constantemente están compitiendo por los sitios activos del catalizador.







Figura 25. Selectividad *Promedio* de CO, H<sub>2</sub> y *Syngas* para las Perovskitas tipo  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3 a 700 \ ^\circC.$ 





La selectividad hacia la formación de gas de síntesis, *Syngas* (H<sub>2</sub> + CO), muestra valores por encima del 80 % en casi todos los catalizadores utilizados en el RSM, indicando que estas Perovskitas bimetálicas presentan buena distribución de los sitios activos (fase metálica, NiFe) con fuerte interacción con la estructura, ideales para la adsorción y posterior interacción entre los reactivos, para la formación de hidrógeno y monóxido de carbono.

Las relaciones *Promedio* de Gas de Síntesis, *Syngas*, para los catalizadores sintetizados  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3$ , se muestran en la figura 26 (datos en el anexo 2).

Todas las relaciones molares (H<sub>2</sub>/CO) muestran valores por debajo de la unidad, revelando que ocurren simultáneamente dos reacciones, 1) la reacción de RSM y 2) la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. 04), que provocan un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H<sub>2</sub>/CO final del gas de síntesis [42,78].



Figura 26. Relación *Promedio* H<sub>2</sub>/CO, para Perovskitas sintetizadas tipo Sr<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> a 700°C.





## 3.5. Conclusiones.

• Se obtuvieron experimentalmente cinco (5) óxidos mixtos del tipo Perovskita de metales (Mg, Ni, Sr y Fe) en escala manométricas, a través del método de síntesis en solución por combustión (SCS) por rampa de calentamiento, en un horno tubular con un reactor de cuarzo en forma de U, asistida por microonda. Considerando que el método de preparación es una técnica innovadora para una síntesis rápida, eficiente y económica de este tipo de óxidos nanoestructurados, permitiéndonos un buen control sobre la homogeneidad a fin de un fácil control de la solución.

• La espectroscopia infrarroja (FT-IR) mostró asignaciones de los modos vibraciones características de interacciones Metal – Oxígeno, a baja longitud de onda (900 y 400 cm<sup>-1</sup>), solapadas unas con otras, que muestran la presencia de estos metales en el catalizador heterogéneo sintetizado.

• Los difractogramas obtenidos en el estudio de difracción de rayos X (DR-X), mostraron que para los sólidos:  $Mg_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ ,  $Mg_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{0,5}Fe_{0,5}O_3$  y  $Mg_{0,3}Sr_{0,7}Ni_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ , los tres sólidos presentaban una misma fase cristalina, las cual corresponde con una estructura del tipo Perovskita, ficha: 01-070-1333 (Perovskita La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>). Así mismo haciendo uso de la difracción de Rayos X se logró estimar el tamaño del dominio cristalino ( $\beta$ ), por medio de la ecuación de *Scherrer*, ecuación que relaciona el ancho y la intensidad del pico con el tamaño de los dominios cristalinos, los cuales están por debajo de los 20 nanómetros.

• Para la reacción catalítica heterogénea de reformado seco de metano (RSM), la sustitución parcial del Níquel por Hierro, favorece la actividad catalítica en los sólidos sintetizados y la selectividad de la reacción a gas de síntesis (GS). Los cinco (5) catalizadores muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de la reacción del RSM (~220 minutos), indicando que son resistentes a la sinterización y desactivación por deposición de carbono.




• El orden de conversión promedio de metano (RSM), para los catalizadores obtenidos fue:

Mg0,3Sr0,7Ni0,5Fe0,5O3	>	Mg0,3Sr0,7Ni0,3Fe0,7O3	>	Mg0,3Sr0,7Ni0,7Fe0,3O3
(0.5 Ni y 0.5 Fe)		(0.3 Ni y 0.7 Fe)		(0.7 Ni y 0.3 Fe)
(62,40 %)		(47,00 %)		(39,59 %)
Perovskita 2		Perovskita 3		Perovskita 4

Todos los sólidos y en especial estos tres (3) son Perovskitas bimetálicas, presentan mayores conversiones del hidrocarburo (metano) a la temperatura de reacción 700 °C, parece existir un efecto sinergético entre los metales Fe y Ni que favorece la conversión de metano.

 La conversión del dióxido de carbono se ve favorecida respecto del metano en todos los catalizadores preparados, debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas, como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde parte del H<sub>2</sub> que se está formando reacciona con CO<sub>2</sub> (reactivo) para generar pequeñas contribuciones de CO y vapor de agua, según la ecuación:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

- La relación molar H<sub>2</sub>/CO, se ve afectada por las reacciones colaterales que se llevan a cabo en el RSM, una de ellas es la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, haciendo que estas pequeñas contribuciones generen un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H<sub>2</sub>/CO final del gas de síntesis.
- La selectividad hacia la formación de gas de síntesis, *Syngas* (H<sub>2</sub> + CO), muestra valores por encima del 80 % en casi todos los catalizadores utilizados en el RSM, indicando que estos óxidos tipo Perovskitas bimetálicas presentan buena distribución de los sitios activos (fase metálica, Ni-Fe) con una fuerte interacción con la estructura, indicando que los sólidos fueron ideales en la adsorción física del hidrocarburo y disociación en los sitios activos, para la formación de hidrógeno y monóxido de carbono.





 El orden de selectividad hacia la formación de gas de síntesis (RSM) a 700°C, para los catalizadores fue:

Mg0,3Sr0,7Ni0,3Fe0,7 O3	> Mg0,3Sr0,7Ni0,5Fe0,5 O3	> Mg0,3Sr0,7Ni1 O3	> Mg0,3Sr0,7Ni1 O3
(93,93 %)	(77,70 %)	(83,76 %)	(93,65 %)
Considerando o	que estos cuatro (4) solido	s presentan una buer	na distribución de los
sitios activos, c	on superficie metálica idea	l para la absorción y	posterior craqueo del
hidrocarburo, c	omo paso determinante en	la formación gas de s	síntesis.





### 3.6. Recomendaciones.

- Realizar análisis químicos cuantitativos; gravimetría, métodos húmedos o espectroscopia electrónica. Como técnicas de laboratorio que permitan estudiar y determinar la estequiometria real del catalizador heterogéneo, siendo posible la determinación de su morfología, defectos en superficie, interfaces, posición de micro cristales y su estructura cristalina, a fin de compararlos con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.
- Modificar la composición de los elementos alcalino, alcalinotérreo, lantánido (A) en la estequiometría general de las Perovskita (ABO<sub>3</sub>) en función de B, para así poder determinar con mayor precisión su efecto en los test catalíticos.
- Realizar el método de síntesis por combustión en solución (SCS), modificando el combustible orgánico utilizado, haciendo uso de sacarosa, urea o un polisacárido, que permita estudiar y comparar el área superficial específica de los catalizadores con los sintetizados con glicina.
- Realizar el estudio catalítico a diferentes temperaturas (650, 675 y 725°C), con el propósito de estudiar el cambio en la energía de activación (E<sub>a</sub>) y, así poder compararlos (E<sub>a</sub>) con el proceso catalítico tabulado como óptimo (700°C) y, ver si el catalizador ha logrado su efecto adecuado, que es disminuir la energía de activación o proveer al sistema una ruta alternativa que genere menor gasto energético.
- Estudiar la conversión de otros gases de efecto invernadero, un ejemplo de ellos son los principales componentes de los NO<sub>x</sub>, monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), como gases tóxicos y con un gran efecto negativo medio ambiental. Diseñando, sintetizando, caracterizando y evaluando catalizadores heterogéneos que permitan obtener de este tipo de gases tóxicos derivados de valor agregado.
- Estudiar un test catalítico con otros tipos de óxidos mixtos, bien sea Espinelas o Ilmenitas, ya que estos óxidos representan solidos de material homogéneo de alta cristalinidad, según algunos estudios previos por difracción de rayos x (DR-X).





# ANEXOS





## Anexo 1. Datos de conversiones para Perovskitas tipo Sr<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

Tiempo (min)	Conversión CH <sub>4</sub>	Conversión CO2	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	11,0	17,6	0,872	17,1	19,8
42,5	10,0	18,0	0,864	15,7	17,3
51,0	10,8	18,6	0,857	17,4	19,8
59,5	11,1	19,8	0,820	17,3	20,2
68,0	11,1	20,1	0,825	17,1	19,7
76,5	11,7	20,4	0,830	16,7	19,5
85,0	11,2	20,5	0,827	17,0	19,5
93,5	11,3	20,1	0,833	16,7	19,2
102,0	10,0	18,0	0,902	15,3	16,3
110,5	9,1	18,2	0,910	16,9	16,7
119,0	9,3	17,7	0,906	17,8	18,3
127,5	11,5	21,0	0,893	16,6	17,6
136,0	12,2	21,0	0,843	16,0	18,5
144,5	11,8	20,9	0,830	16,2	18,7
153,0	11,9	20,4	0,835	15,8	18,5
161,5	11,2	18,6	0,855	14,9	17,4
170,0	12,2	20,4	0,893	15,4	17,1
178,5	12,9	18,4	0,902	14,1	16,8
187,0	13,3	20,1	0,913	14,0	15,9
195,5	13,7	20,9	0,906	14,5	16,6
204.0	12.8	18.6	0.910	14.4	16.7

Tabla 10. Datos de conversión de la Perovskita	1 (P/NiFe-1).
--	---------------

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	46,5	59,0	0,894	43,6	49,7
42,5	46,6	59,1	0,895	43,5	49,6
51,0	46,6	59,3	0,896	43,5	49,5
59,5	46,7	59,4	0,897	43,5	49,3
68,0	46,7	58,9	0,899	43,4	49,4
76,5	46,8	58,8	0,902	43,4	49,3
85,0	46,8	57,4	0,902	43,3	49,8
93,5	46,8	57,3	0,903	43,3	49,7
102,0	46,9	56,8	0,902	43,0	49,7
110,5	47,0	57,2	0,906	43,0	49,4
119,0	47,0	56,4	0,899	42,9	50,1
127,5	47,1	55,8	0,897	42,9	50,3
136,0	47,2	55,2	0,898	42,8	50,6
144,5	46,8	55,0	0,866	43,2	52,7
153,0	46,2	55,1	0,865	43,7	53,1
161,5	45,7	55,0	0,862	44,1	53,6
170,0	47,1	54,1	0,861	42,9	53,2
178,5	47,3	54,1	0,859	42,7	53,2
187,0	47,6	53,7	0,862	42,4	53,0
195,5	48,7	53,9	0,859	41,4	52,5
204,0	49,0	53,0	0,891	41,3	51,0





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	62,4	87,9	0,814	35,4	42,3
42,5	62,4	88,0	0,815	35,3	42,2
51,0	62,4	88,0	0,814	35,3	42,3
59,5	62,4	88,0	0,814	35,3	42,3
68,0	62,4	88,0	0,815	35,3	42,3
76,5	62,4	88,0	0,815	35,3	42,2
85,0	62,4	88,0	0,815	35,3	42,2
93,5	62,4	88,0	0,814	35,3	42,3
102,0	62,4	88,0	0,813	35,3	42,3
110,5	62,4	87,9	0,813	35,3	42,3
119,0	62,4	87,9	0,813	35,3	42,3
127,5	62,4	87,8	0,813	35,3	42,4
136,0	62,4	87,9	0,812	35,3	42,4
144,5	62,4	87,8	0,812	35,3	42,4
153,0	62,4	87,8	0,812	35,3	42,4
161,5	62,4	87,8	0,811	35,3	42,5
170,0	62,4	87,8	0,811	35,3	42,5
178,5	62,4	87,7	0,811	35,3	42,5
187,0	62,4	87,7	0,810	35,3	42,5
195,5	62,4	87,7	0,810	35,3	42,6
204,0	62,4	87,6	0,809	35,3	42,6

Tabla 12. Datos de conversión de la Perovskita 3 (P/NiFe-3).

Tabla 13. Datos de conversión de la Perovskita 4 (P/NiFe-4).

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	38,1	69,1	0,921	45,0	41,3
42,5	35,9	67,4	0,912	47,2	42,9
51,0	38,1	69,6	0,924	45,0	41,0
59,5	36,5	68,3	0,937	47,2	41,8
68,0	38,7	70,3	0,938	45,1	40,5
76,5	39,7	71,7	0,916	43,6	40,3
85,0	38,9	71,5	0,906	44,1	40,8
93,5	37,2	71,4	0,908	47,0	42,3
102,0	36,9	71,6	0,933	47,0	41,0
110,5	37,5	72,6	0,929	46,2	40,4
119,0	37,3	73,3	0,931	46,5	40,2
127,5	37,5	70,1	0,909	46,1	42,1
136,0	39,4	71,7	0,916	43,9	40,3
144,5	44,1	74,8	0,903	39,2	38,1
153,0	44,4	75,0	0,904	39,0	37,9
161,5	43,1	74,2	0,908	40,2	38,5
170,0	41,2	74,9	0,910	42,0	39,0
178,5	42,5	76,1	0,908	40,8	38,2
187,0	42,3	76,0	0,903	40,8	38,4
195,5	41,5	75,4	0,950	41,4	36,7
204,0	40,7	74,6	0,926	42,0	38,0





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	19,0	24,7	0,868	41,0	47,5
42,5	33,1	49,5	0,921	47,0	47,8
51,0	34,6	50,4	0,938	47,2	47,7
59,5	34,5	52,8	0,929	47,4	47,2
68,0	34,9	52,9	0,928	46,9	47,0
76,5	35,0	53,1	0,927	46,8	46,9
85,0	35,0	53,2	0,925	46,8	47,0
93,5	35,1	53,3	0,923	46,7	47,0
102,0	35,1	53,3	0,921	46,7	47,0
110,5	35,1	53,4	0,919	46,6	47,1
119,0	35,2	53,4	0,917	46,6	47,2
127,5	35,3	53,5	0,914	46,5	47,3
136,0	35,3	53,6	0,912	46,5	47,3
144,5	35,3	53,6	0,908	46,4	47,4
153,0	35,4	53,7	0,902	46,3	47,7
161,5	35,5	53,8	0,900	46,3	47,7
170,0	35,5	54,0	0,897	46,2	47,8
178,5	35,5	54,0	0,893	46,2	48,0
187,0	35,6	54,1	0,891	46,2	48,0
195,5	35,6	54,3	0,888	46,1	48,1
204.0	37.1	54.4	0.884	44.3	47.4

## Tabla 14. Datos de conversión de la Perovskita 5 (P/NiFe-5).





## Anexo 2. Datos de conversiones para Perovskitas tipo Sr<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 15**. Datos Promedios de conversiones de reactivos y productos, para las Perovskitas sintetizadas (P/NiFe-1 al -5).

Perovskita	Código	Conv. CH4	Conv. CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO	Select. H <sub>2</sub>	Select. CO	Select. (H <sub>2</sub> +CO)
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}FeO_3$	P/Fe-1	11,44	19,48	0,868	16,05	18,11	34,16
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0.3}Fe_{0.7}O_3$	P/NiFe-2	47,00	56,41	0,886	43,04	50,89	93,93
$Sr_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	P/NiFe-3	62,40	87,87	0,813	35,33	42,37	77,70
Sr <sub>0,7</sub> Mg <sub>0,3</sub> Ni <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	P/NiFe-4	39,59	72,36	0,919	43,78	39,99	83,76
Sr <sub>0,7</sub> Mg <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	P/Ni-5	34,42	51,86	0,910	46,21	47,44	93,65





#### **Referencias Bibliográficas.**

- [1] International Energy Agency, IEA, World Energy Outlook 2011, Paris, **2011**, OECD/IEA.
- [2] Armor J.N., The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>, Applied Catalysis A: General, Vol. 176, **1999**, 159-176.
- [3] Economides M., Wood D., The state of natural gas, Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 1, **2009**, 1-13.
- [4] Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, N° 01, 19 de Julio 2011, 716.
- [5] Pérez M., Lugo C., Quintero M., Pérez P., Villarroel M., Rodríguez P., Imbert F., Del Castillo H., 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), 2015, 93-104.
- [6] Lugo C., Pérez M., Pérez P., Rondón J., Meléndez H., García E., Rodríguez P., Imbert F., Del Castillo H., Síntesis de perovskitas A´<sub>1-y</sub>A´´<sub>y</sub>B´<sub>1-x</sub>B´´<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (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), **2019**, 97-106.
- [7] Lugo C., Pérez M., Quintero M., Rondón J., Pérez P., D'Angelo R., Meléndez H., Villarroel M., Rodríguez P., Imbert F., Del Castillo H., Estudio de la reacción de reformado seco de metano utilizando 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>, Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 38(1), **2017**, 17-30.
- [8] Vilches A., Pérez D., Papel de la Química y su enseñanza en la construcción de un futuro sostenible, Versión digital, 2011, 1-14. Disponible en: <u>https://www.udea.edu.co/wps/wcm/connect/udea/65eb212e-e8ef-4f77-ab6c-114b2b048dd3/resumen-</u> <u>+catalisis+ambiental-+aida+luz.pdf?MOD=AJPERES</u> Ultima consulta 28 de Abril de 2023. Hora: 01:44 p.m.
- [9] Kammer K., Skou E., Christensen H., Turek T., 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, 2001, 132-140.
- [10] Seoañez M., Tratado de la Contaminación Atmosférica. Problemas, tratamiento y gestión, Barcelona, España: Ediciones Mundi-Prensa, 2002, 1110. ISBN: 9788484760351.
- [11] Manahan S., Introducción a la Química Ambiental, Ciudad de México, México: Editorial Reverté UNAM; 2007.
- [12] Baird C., Cann M., Química Ambiental, Segunda Edición, Editorial Reverte, 2014, 137-161. ISBN: 978-84-291-7915-6.
- [13] Herrera M., Lluvia ácida, aspectos fisicoquímicos y ambientales, Cali, Colombia: FAID, 1999, 13.
- [14] Rostrup-Nielsen J., Sehested J., Nørskov J., Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming, Advances in Catalysis, vol. 47, **2002**, 65-139.





- [15] Rodríguez R., Uribe M., Obtención de Metanol. Propiedades-usos, Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional, UTN, Facultad Regional Bahía Blanca.
- [16] Fierro J., Terreros P., Granados M., Ojeda M., Pérez F., La síntesis de hidrocarburos Fisher-Tropsch. Retos y perspectivas, Anales de la Real Sociedad Española de Química, segunda época, 2003, 107-109.
- [17] Lugo C., Trabajo Especial Tesis Doctoral, mención Estudio de Materiales, Síntesis de nanopartículas de metales de transición tipo óxidos mixtos, y su aplicación en reacciones catalíticas heterogéneas, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2017, 1-261.
- [18] Wikipedia online, Proceso Fischer-Tropsch, Disponible en: <u>http://es.wikipedia.org/wiki/Proceso\_Fischer-Tropsch</u>, Consultado: 21 de abril 2023, hora: 04:50 pm.
- [19] Ross J., Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation, Catalysis Today, Vol. 100(1), **2005**, 151-158.
- [20] Zhou L., Guo Y., Chen J., Sakurai M., Kameyama H., Trace precious metal Pt doped plate-type anodic alumina Ni catalysts for methane reforming reaction, Fuel, Vol. 92, 2012, 373-376.
- [21] Haghighi M., Sun Z., Wu J., Bromly J., Wee H.L., Ng E., Wang Y., Zhang D., On the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reforming of methane over a bed of coal char, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31(2), **2007**, 1983-1990.
- [22] Química del estado sólido, Disponible en: <u>http://platea.pntic.mec.es/~jdelucas/quimicadelestadosolido.htm</u>, Consultado: 20 de Abril 2023, hora: 04:55 pm.
- [23] Navrotsky A., Weidner D., Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, A. Navrotsky and D. J. Weidener (Eds), American Geophysics Union, Vol. 45, 2013, Washington, DC, xi.
- [24] Hazen M., Perovskitas, Investigación y Ciencia, Edición Scientific American, Vol. 143, **1988**.
- [25] Pecchi G., Reyes P., Zamora R., Campos C., Caduus L., Barbero B., Effect of the preparation method on the catalytic activity of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-type oxides, Catalysis Today, Vol. 133, **2008**, 420-427.
- [26] McCarty J., Wise H., Perovskite catalysts for methane combustion, Catalysis Today, Vol. 8, **1990**, 231-248.
- [27] Wallin M., Cruise N., Klement U., Palmqvist A., Skoglundh B., Preparation of Mn, Fe and Co based perovskite catalysts using microemulsions, Colloids and Surfaces A, Vol. 238, 2004, 27-35.
- [28] González A., Tamayo E., Porter A., Corberan V., Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes, Catalysis Today, Vol. 33, 1997, 361-369.





- [29] Specchia S., Civera A., Saracco G., In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners, Chemical Engineering Science, Vol. 59, **2004**, 5091-5098.
- [30] Wang K., Zhong P., Zhu J., Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex, Catalysis Letters, Vol. 131, 2009, 672-675.
- [31] Civera A., Pavese M., Saracco G., Specchia V., Combustion synthesis of perovskitetype catalysts for natural gas combustion, Catalysis Today, Vol. 83, **2003**, 199-211.
- [32] Bartholomew C., Sorensen W., Sintering Kinetics of Silica- and Alumina-Supported Nickel in hydrogen Atmosphere, Journal of Catalysis, Vol. 81, **1983**, 131-141.
- [33] Benavides L., Cuscueta D., Moreno S., Obtención de nanopartículas de LiCoO<sub>2</sub> mediante síntesis por combustión de soluciones. Revista Materia, Vol. 32(1), **2018**, 1-7.
- [34] Dahl G. y Col., Solution Combustion Synthesis of Perovskite-type Catalysts for Diesel Engine Exhaust Gas Purification, Materials Today: Proceedings, Vol. 4(9), 2017, 10489-10493. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785317312105

Ultima consulta 1 de Mayo de 2023. Hora: 11:42 p.m.

[35] Vergara E., Gómez, J., Síntesis y Caracterización de la Perovskita La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>CrO<sub>3</sub>, Revista Ciencia en Desarrollo, Vol. 6(1), **2015**, 119-126.

- [36] Gangurde L., Sturm G., Valero-Romero M., Mallada R., Santamaria J., Stankiewicz A., Stefanidis G., Synthesis, characterization, and application of ruthenium-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite catalyst for microwave-assisted methane dry reforming, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Vol. 127, 2018, 178-190.
- [37] Villarroel M., Lugo C., Pérez M., Pérez P., Rodríguez P., Imbert F., Del Castillo H., Sagredo V., Síntesis y caracterización de catalizadores magnéticos de níquel usados en el reformado seco de metano. Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 38(1), 2017, 31-52.
- [38] Alvares J., Síntesis de óxidos mixtos sobre la base de MgNiAl: Aplicación al reformado de metano. Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, UCV, Caracas, Venezuela, 2016.
- [39] Crescencio A., Producción de hidrógeno mediante el reformado seco de metano con dióxido de carbono en catalizadores unidimensionales a base de níquel. Tecnológico de Estudios Superiores San Felipe del Progreso. México. **2016**.
- [40] D'Angelo R, Síntesis y caracterización de catalizadores tipo perovskitas de La, Ni y Al, para la reacción de reformado seco de metano. Trabajo Especial de Grado. Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 2012, 13-14, 16-18, 22.
- [41] Vannice M., The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen, Catalysis Reviews Science and Engineering, Vol. 14, **1976**, 153-191.
- [42] Lugo C., García E., Rondón J., Meléndez H., Pérez P., Del Castillo H, Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con CO<sub>2</sub>. Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 31(1), **2010**, 53-60.





- [43] De Lima S., Mansur J., Ni-Fe catalysts based on perovskite-type oxides for dry reforming of methane to syngas, Catalysis Letters, Vol. 108(1-2), 2006, 63-70.
- [44] Patil K., Aruna S., Mimani T., Combustion synthesis, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 2, **1997**, 158-165.
- [45] Mukasyan A., Costello C., Sherlock K., Lafarga D., Varma A., Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties, Separation and Purification Technology, Vol. 25, 2001, 117-126.
- [46] Mukasyan A., Epstein P., Dinka P., Solution combustion synthesis of nanomaterials, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31, **2007**, 1789-1795.
- [47]Patil K., Aruna S., Mimani T., *Combustion synthesis: an update*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 6, 2002, 507-512.
- [48] Perles J., 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, 2015, SEHCYT, 987-992.
- [49] Skoog D., Leary J., Análisis Instrumental, cuarta edición, Mc Graw-Hill, España, **1994**, 704-727.
- [50] Skoog D., West D., Holler J. y Crouch S., Química Analítica (8.a edición). D.F. México: Editorial Thomson. **2005**, 959-984.
- [51] Patil K., Aruna S., Mimani T., Combustion synthesis: an update, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 6, **2002**, 507-512.
- [52] Neira A., Gómez J., Vera E., Synthesis and characterization of a simple La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> perovskite. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Revista de ciencias, Vol. 20(1), 2016, 79-94.
- [53] Ramos K., Jiménez Y., Linares C., 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), **2015**, 315-325.
- [54] Anacona O., García D., Kiminami R., Raigoza C., Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> obtenidos por el método de reacción por combustión, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 33(1), 2013, 108-115.
- [55] Wade L. G., 2004, Química Orgánica, PEARSON EDUCACIÓN, S.A, quinta edición, Madrid-España, 500, 505, 1207.
- [56] Harish, S., Sabarinathan, M., Archana, J., Navaneethan, M., Nisha, K., Ponnusamy, S., Gupta, V., Muthamizhchelvan, C., Aswal, D., Ikeda, H., Hayakawa, Y., Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, Applied Surface Science, Vol. 418(part A), 2017, 147-155.
- [57] Hernández, J., Castillo, S., Esparza, H., Téllez, E., Duarte, J., Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas nolineales. Tecnura, Vol. 9(18), 2006, 4-9.



- [58] Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L., Yu, J., Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. Nanotechnology, Vol. 23(1), 2012, 1-9.
- [59] Silva, B., Kulesza, J., De Araújo, D., Kienneman, A., 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), **2015**, 732-739.
- [60] Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H., Ebrahimic, M., Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. Ceramics International, Vol. 42(3), 2016, 3816-3819.
- [61] Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A., Duong, H., Lu, L., High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions. Materials and Design, Vol. 93, **2016**, 232-237.
- [62] Rendón, J., Moreno, L., Valencia, J., Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO<sub>3</sub> por el método citrato. Revista colombiana de Física, Vol. 38(2), **2006**, 906-909.
- [63] Gómez, J., Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO<sub>3</sub> soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna. Tesis Doctoral en Ciencias Química, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2010, 156-158.
- [64] Sithole, M., Omondi, B., Ndungu, P., Synthesis and characterization of  $Ce_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$  perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs. Journal of Rare Earths, Vol. 35(4), **2017**. 389-397.
- [65] Briceño, J., Lugo, C., García, E., Rondón, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H., Imbert, F., Síntesis de perovskitas basadas en Ni y Fe vía SCS con radiación microondas y su empleo en el reformado seco de metano. Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 41(2), 2020, 205-216.
- [66] Pei, L., Yin, W., Wang, J., Chen, J., Fan, C., Zhang, Q., Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process. Materials Research, Vol. 13(3), 2010, 339-343.
- [67] Villaquirán, C., Medina, C., Tirado, L., Effect of cobalt-incorporation on the proper-ties 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), **2015**, 281-300.
- [68] 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., 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, **2017**, 74-83.
- [69] Omari, E., Omari, M., Barkat, D., Oxygen evolution reaction over copper and zinc codoped LaFeO<sub>3</sub> perovskite oxides. Polyhedron, Vol. 156(1), **2018**, 116-122.
- [70] Zhu, Y., Chu, W., Wang, N., Lin, T., Yang, W., Wen, J., Zhao, X., Self-assembled Ni/NiO/RGO heterostructures for high-performance supercapacitors. RSC Advances, Vol. 95, 2015, 77958-77964.





- [71] Sultana, S., Mohammad, R., Khan, Z., Umar K., Ahmed A., Shahadat M., SnO<sub>2</sub>-SrO based nanocomposites and their photocatalytic activity for the treatment of organic pollutants, Journal of Molecular Structure, Vol. 1098, **2015**, 393-399.
- [72] Mueller-Buschbaum H., Lehmann U., Zum Problem der Oktaederstreckung an La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> mit einem Beitrag über CaSmAlO<sub>4</sub>. ZAAC, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (Journal of Inorganic and General Chemistry), Vol. 447, **1978**, 47-52.
- [73] Savinskaya O., Nemudry A., Lyakhov N., Synthesis and properties of SrFe1-xMxO3-z (M = Mo, W) perovskites. Inorganic Materials, Vol. 43(12), 2007, 1350-1360.
- [74] Askeland D., Phulé P., Ciencia e ingeniería de los Materiales. Thomson. México. **2004**, 131.
- [75] Wikipedia online, Ruddlesden-Popper phase, Disponible en: https://en.wikipedia.org/wiki/Ruddlesden-Popper phase Consultado: 20 de noviembre de **2022**, hora: 11:53 am.
- [76] Sierra G., Gallego J., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Mondragón F., 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, **2009**, 97-103.
- [77] García E., Rondón J., Belandria L., Meléndez H., Lugo C., Imbert F., Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO, Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 31(2), 2010, 77-82.
- [78] Lang J., Zeitschr. Physical and Chemical, Vol. 2, 1888, 161-171.
- [79] Bodrov I., Apel'baum L., Reaction kinetics of methane and carbon dioxide on a nickel surface, Kinetics and Catalysis, Vol. 8, **1967**, 326.
- [81]Márquez G., Trabajo Especial Tesis Doctoral, Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas de ferritas y cromitas de Co, Mn y Ni, Postgrado en Física de la Materia Condensada, Grupo de Magnetismo, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2014. DOI: 10.13140/RG.2.1.3841.2009.