

Trabajo Especial de Grado

Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co a partir del método de combustión en solución (SCS) y su estudio en la reacción de Reformado seco de Metano (RsM)

> Estudiante: Tutor académico:

Br. Rubén Torres C.I: V- 24.745.375 Dr. Claudio A. Lugo G.

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad de los Andes para optar al título de: Licenciado en Química

> Mérida, Venezuela Junio, 2023













Agradecimientos

Primero que nada gracias a Dios por iluminarme y otorgarme salud durante todo el proceso.

A mis padres Aleyda Ibarra y Gerardo Torres por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de este camino y la paciencia que han tenido en el mismo, así como al resto de mi familia que de una forma u otra siempre estuvieron ahí incluso los que ya no están presentes, a la Sr Rosa también por el apoyo brindado desde el primer día que llegue a Mérida.

A mi tutor el profesor Claudio Lugo por el esfuerzo en conjunto para la realización de este trabajo más aun en la situación actual que nos encontramos todos, a los jurados por estar presentes y su disposición para la presentación de este trabajo

Al laboratorio de cinética y catálisis de la facultad de ciencias por permitir usar sus espacios y equipos para la realización de este proyecto especial de grado así como al laboratorio de cristalografía de la universidad industrial de Santander en Colombia por los análisis realizados en dicha instalación

A la Ilustre Universidad de Los Andes, por abrir sus puertas y permitir mi formación académica y profesional. Ésta siempre será mi Universidad.

A las amistades realizadas a lo largo de la carrera y a mis compañeros de laboratorio por estar presentes y siempre habernos apoyado entre nosotros.





Resumen

En la actualidad algunos de los problemas más grandes son los relacionados a la contaminación ambiental en especial por la generación de gases de efecto invernadero (GEI), los cuales traen consigo fenómenos como lo son el calentamiento global, la lluvia acida, entre otros. Si bien parte de la solución es disminuir o eliminar las emisiones de dichos gases empleando energías renovables, también existen otras estrategias como lo son la de transformar algunos de estos gases en productos útiles para el ser humano justo como lo es el gas de síntesis ($H_2 + CO$) el cual es un compuesto de gran interés a nivel industrial por la gran cantidad de usos que se le puede dar. Para la obtención de dicho compuesto se empleara el reformado seco de metano (RsM) en el cual se transforma al metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂) al gas de síntesis.

En esta investigación se sintetizaron óxidos mixtos tipo perovskitas de $Sr_{0,7}Ba_{0,3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ (x=0; 0,3; 0.5; 0,7; 1), a través de la síntesis por combustión en solución (SCS) con glicina como combustible. La combustión se lleva a cabo vía microondas y posteriormente se caracterizan mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y por difracción de rayos X (DRX) para finalmente estudiar su comportamiento en el reformado seco de metano.

Al estudiar el reformado se obtuvo que los mejores catalizadores fue en los cuales estaban involucrados ambos metales por lo que se aprecia un efecto sinergético en la combinación de Ni y Co para la conversión de CH₄, además se tiene que todos mostraron una adecuada resistencia térmica a lo largo del análisis. Finalmente se tiene que para el estudio del reformado el mejor catalizador fue el sólido 4 [NiCo-RT-4 (Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_{0.7}Co_{0.3}O₃] el cual presento una conversión de metano de 78,68% a 700°C.





Índice General

Acta – Veredicto Trabajo especial de Grado2
Agradecimientos
Resumen4
Índice General5
Índice de Figuras
Índice de Tablas10
Introducción11
Capítulo 1. Marco Teórico
1 Catálisis
1.1 Catálisis Heterogénea15
1.2 Contaminación Ambiental (atmosférica)
1.3 Efecto invernadero
1.4 Combustibles fósiles
1.5 Energías Renovables
1.6 Gas de Síntesis
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano18
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM19
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos20
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas20
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas21
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas211.9.2 Síntesis por combustión en solución (SCS)21
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas211.9.2 Síntesis por combustión en solución (SCS)21Capítulo 2. Antecedentes, hipótesis y objetivos24
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas211.9.2 Síntesis por combustión en solución (SCS)21Capítulo 2. Antecedentes, hipótesis y objetivos242.1 Antecedentes24
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas211.9.2 Síntesis por combustión en solución (SCS)21 Capítulo 2. Antecedentes, hipótesis y objetivos 242.1 Antecedentes242.2 Justificación de la investigación29
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas211.9.2 Síntesis por combustión en solución (SCS)21Capítulo 2. Antecedentes, hipótesis y objetivos242.1 Antecedentes242.2 Justificación de la investigación292.3 Hipótesis29
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas211.9.2 Síntesis por combustión en solución (SCS)21Capítulo 2. Antecedentes, hipótesis y objetivos242.1 Antecedentes242.2 Justificación de la investigación292.3 Hipótesis292.4.1 Objetivo General29
1.6 Gas de Síntesis171.7 Reformado de metano181.7.1 Reformado seco de metano, RsM191.8 Óxidos mixtos201.8.1 Óxidos tipo Perovskitas201.9 Síntesis de nanopartículas211.9.2 Síntesis por combustión en solución (SCS)21Capítulo 2. Antecedentes, hipótesis y objetivos242.1 Antecedentes242.2 Justificación de la investigación292.3 Hipótesis292.4.1 Objetivo General292.4.2 Objetivos Específicos29

TEG. Sintesis de Perovskitas basadas en Ni y Co	aycu	
Capítulo 3. Metodología y Caracterización		
3.1 Metodología		
3.1.1 Síntesis por combustión en solución, SCS		
3.1.1.1 Esquema de la síntesis SCS		
3.1.2 Caracterización		
3.1.2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR		
3.1.2.2 Difracción de rayos X, DRX	35	
3.1.3 Estudios Catalíticos		
3.1.3.1 Cromatografía de Gases, <i>CGases</i>		
3.1.3.2 Test catalítico		
3.1.3.2.1 Zona de alimentación		
3.1.3.2.2 Zona de reacción		
3.1.3.2.3 Zona de análisis		
Capítulo 4. Resultados y discusión	41	
4.1 Síntesis de las Perovskitas	41	
4.2 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)		
4.3 Difracción de rayos X (DRX)	45	
4.3.1 Identificación de la Fase Cristalina	45	
4.3.2 Cálculo del tamaño de dominio de cristalino (Ec. Scherrer)	46	
4.4 Pruebas Catalíticas	48	
4.4.1 Balance de masas	48	
4.4.2 Velocidad de reacción	48	
4.4.3 Calibración del Sistema	51	
4.4.4 Procedimiento Experimental	54	
4.4.5 Test Catalítico para RSM	55	
4.4.6 Test Catalítico Promedio para RSM	58	
4.4.6.1 Conversión Promedio de Metano	58	
4.4.6.2 Conversión Promedio de Dióxido de Carbono	59	
4.4.6.3 Relación Promedio H ₂ /CO	60	
4 4 6 4 - Selectividad Promedio de Productos de reacción	61	

TEG. Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co	stica y Calar
Conclusiones	
Recomendaciones	63
Anexos	65
Referencias Bibliográficas	74

www.bdigital.ula.ve

Índice de Figuras

Figura 1. Diferencia entre la <i>E</i> * de una reacción con y sin catalizador
Figura 2. Generación de gases contaminantes en el sector industrial
Figura 3. Esquema del proceso llamado Efecto Invernadero
Figura 4. Aplicaciones industriales del gas de síntesis o Syngas
Figura 5. Estructura de un óxido mixto tipo perovskita, de formula ABO ₃ 21
Figura 6. Reacción autosostenida para la síntesis SCS de una perovskita. a) al inicio de la combustión b) producto final
Figura 7. Espectros infrarrojos de una serie de Perovskitas, donde se observan las interacciones M-O
Figura 8. Espectrofotómetro Infrarrojo Marca <i>Perkin Elmer</i> , Modelo <i>Frontier</i> , ubicado en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA, Venezuela
Figura 9. Representación del fenómeno de la difracción, según la Ley de Bragg36
Figura 10. Difractómetro Bruker D8 Advanced, ubicado en el Laboratorio de Rayos X, Universidad de Santander, Colombia
Figura 11. Diagrama básico de un Cromatógrafo de Gases, CGases
Figura 12. Diagrama del sistema de reacción para el reformado seco de metano
Figura 13. Sistema de reacción para el Test Catalítico RsM, con el <i>CGases</i> marca HP modelo 6890 plus, ubicados en el LABCYCAT-ULA
Figura 14. Espectros infrarrojos de los óxidos sintetizados, serie Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _x Co _{1-x} O ₃ 42
Figura 15. Patrones de Difracción de los óxidos sintetizados. (a) NiCo-RT-02; (b) NiCo-RT-03; (c) NiCo-RT-04; (d) Ficha: 01-080-1346 (perovskita, La ₂ NiO ₄)45
Figura 16. Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito
Figura 17. Curvas de calibración para los gases del RSM, metano, CO ₂ , CO e hidrógeno. 52
Figura 18. Ciclo termino para la reacción de RSM
Figura 19. Conversiones de CH ₄ , CO ₂ , relación H ₂ /CO y selectividad hacia gas de síntesis, para los catalizadores de la serie Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _x Co _{1-x} O ₃ a 700°C56
Figura 20. Conversiones promedio de metano, para las Perovskitas de la serie Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _x Co _{1-x} O ₃ a 700 °C
Figura 21. Conversiones promedio de CO ₂ , para las Perovskitas de la serie Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _x Co _{1-x} O ₃ a 700 °C
Figura 22. Relación promedio H ₂ /CO, para las Perovskitas de serie Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _x Co _{1-x} O ₃ a 700 °C

Figura 23. Selectividad Promedio de Productos, para las Perovskitas de la serie Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃ a 700 °C.....61

www.bdigital.ula.ve

Índice de Tablas

Tabla 1. Tipos de Reformado de metano, energías y relaciones estequiométricas. 19
Tabla 2. Proporciones de los precursores metálicos para los óxidos a sintetizar32
Tabla 3. Óxidos mixtos sintetizados por SCS, vía microondas, con Glicina. 41
Tabla 4. Asignación de bandas para los espectros infrarrojos, serie Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _x Co _{1-x} O ₃ 43
Tabla 5. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino.
Tabla 6. Parámetros de la calibración de los distintos gases de la reacción de RSM
Tabla 7. Coeficientes de respuesta del TCD para cada gas 53
Tabla 8. Condiciones para realizar el test catalítico 53
Tabla 9. Data de los cálculos estequiométricos del PM de la Perovskita deseada
Tabla 10. Data de los cálculos estequiométricos de la masa de los precursores metálicos. 65
Tabla 11. Data DRX para la Perovskita Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.3} Fe _{0.7} O ₃ . Código: NiCo-RT-266
Tabla 12. Data DRX para la Perovskita Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.5} Co _{0.5} O ₃ . Código: NiCo-RT-366
Tabla 13. Data DRX para la Perovskita Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.7} Co _{0.3} O ₃ . Código: NiCo-RT-467
Tabla 14. Data para la Conversiones de Metano, CO2, Selectividad a Syngas y relaciónH2/CO, con la Perovskita Co-RT-1 a 700 °C
Tabla 15. Data para la Conversiones de Metano, CO2, Selectividad a Syngas y relaciónH2/CO, con la Perovskita NiCo-RT-2 a 700 °C69
Tabla 16. Data para la Conversiones de Metano, CO2, Selectividad a Syngas y relaciónH2/CO, con la Perovskita NiCo-RT-3 a 700 °C70
Tabla 17. Data para la Conversiones de Metano, CO2, Selectividad a Syngas y relaciónH2/CO, con la Perovskita NiCo-RT-4 a 700 °C71
Tabla 18. Data para la Conversiones de Metano, CO2, Selectividad a Syngas y relaciónH2/CO, con la Perovskita Ni-RT-5 a 700 °C.72
Tabla 19. Datos Promedios obtenidos en la reacción de RSM a 700 °C

Introducción

La contaminación ambiental se ha convertido en un problema grave en los últimos años, no sólo para el medio ambiente sino, además, para la salud de los individuos, esto debido al aumento de gases de efecto invernadero en la atmosfera y por lo tanto en el aire [1]. En gran medida este aumento se debe a la explotación de combustibles fósiles con el fin de abastecer la demanda energética o bien en el caso del petróleo aprovechar sus derivados, como en la industria de los plásticos [2]. Por esto, en los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo para comercializar otras fuentes de energía, como lo son las energías renovables, puesto que son amigables con el medio ambiente. Una rama de la ciencia conocida como química verde, busca disminuir significativamente el impacto negativo de las emisiones contaminantes al medio ambiente [3].

Empleando el enfoque ambientalista, surgen opciones como el uso de catalizadores para reacciones que usan como reactivos compuestos tóxicos para la atmósfera, los cuales pueden favorecer la formación de los productos deseados, así como lograr la disminución de dichas especies como por ejemplo, el dióxido de carbono o los óxidos de nitrógeno, los derivados de azufre, compuestos organoclorados y orgánicos volátiles; para esto se deben usar catalizadores económicamente accesibles y de fácil recuperación, esto con el fin de que se puedan usar en múltiples procesos a nivel industrial. La síntesis de este tipo de materiales, así como el estudio de rutas alternativas más limpias, se conoce como catálisis ambiental [4]. Dentro de la catálisis ambiental un proceso que ha llamado mucho la atención es la reacción de reformado seco de metano (RsM), ya que transforma gases de efecto invernadero (como el CO_2 y el metano) en gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO), el cual puede emplearse en una gran variedad de procesos [5].

Para este tipo de reacción se han estudiado distintos tipos de catalizadores, siendo los óxidos mixtos (tanto perovskitas como espinelas) los que han proporcionado buenos resultados, así como durabilidad, ya que la desactivación por deposición de carbono es un problema frecuente en el reformado; la eficiencia de estos sólidos puede deberse a la estructura de malla tridimensional y a la disponibilidad y accesibilidad de los sitios metálicos presentes en la superficie [6].

En el presente trabajo, se prepararon una serie de óxidos mixtos tipo perovskitas basadas en níquel y cobalto ($Sr_yBa_{1-y}Ni_xCo_{1-x}O_3$), a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS), con glicina como combustible y asistida por radiación microondas. Estos sólidos fueron caracterizados mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y, por Difracción de Rayos X (DRX); finalmente, se estudió su actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 1 Marco Teórico igital Ula.ve

Capítulo 1. Marco Teórico

Los aspectos fundamentales teóricos más relevantes del presente trabajo se desarrollan en este capítulo 1.

1.- Catálisis

La catálisis es un proceso a través del cual se puede modificar la velocidad de una reacción química, empleando sustancias conocidas como catalizadores o inhibidores. La catálisis precisa de un catalizador, el cual puede aumentar su velocidad debido a que proporciona una ruta alterna, la cual posee una menor energía de activación (E^*), respecto de la ruta natural de la reacción (Fig. 01) [7]. Un catalizador es cualquier sustancia que cambia la velocidad de una reacción química, sin consumirse en el proceso; si la aumenta se define como catalizador, si la disminuye es un inhibidor.

Existen diferentes tipos de Catálisis (homogénea, enzimática y heterogénea), en función del estado de agregación de las especies reaccionantes en la reacción catalizada y, el catalizador utilizado. Este trabajo involucra el estudio de una reacción del tipo *Catálisis*

Heterogénea, es decir, donde los reactivos (en estado gaseoso) se encuentran en una fase diferente del catalizador (en estado sólido).

1.1.- Catálisis Heterogénea

En este tipo de catálisis el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos, generalmente en fase sólida. Para que un catalizador sólido sea efectivo al menos uno de los reactivos debe quimiabsorberse, es decir, el catalizador proveerá una superficie de contacto en la cual ocurre la reacción **[8]**. Si bien muchos de los catalizadores son metálicos, cabe resaltar que también pueden ser óxidos metálicos, sulfuros metálicos o sales minerales.

En los últimos años, una rama importante dentro de la catálisis heterogénea, estudia rutas alternativas que sustituyan los procesos industriales comercializados y que, generan desechos que *contaminan al medio ambiente*.

1.2.- Contaminación Ambiental (atmosférica)

La contaminación atmosférica no es más que la presencia en el aire de agentes químicos, físicos o incluso biológicos, producidos a partir de diversas fuentes, como aparatos domésticos de combustión, vehículos, ganadería, tala y quema indiscriminada, erupciones volcánicas y en gran medida el sector industrial (Fig. 02). Todo este tipo de acciones tienen consecuencias a nivel ambiental, así como en la salud de los individuos, esto debido a gases como el dióxido de carbono (CO₂), el monóxido de carbono (CO), especies que contienen azufre o nitrógeno, según datos de las OMS [1]. Ahora bien, un gran número de personas respiran a diario este aire con alta presencia de contaminantes, por lo que se han planteado múltiples estrategias para minimizar estos contaminantes, por ejemplo, usando fuentes de energía que no conlleven el empleo de combustibles fósiles y de esta forma mejorar la calidad del aire, lo cual provocaría una mejora en los ecosistemas, así como una disminución del *efecto invernadero*.

Figura 2. Generación de gases contaminantes en el sector industrial. *Fuente: https://autismodiario.com/2018/12/22/la-contaminacion-atmosferica-y-su-relacion-con-el-autismo/*

1.3.- Efecto invernadero

El efecto invernadero no es más que el proceso mediante el cual parte de la radiación térmica emitida por el planeta queda atrapada en la atmósfera, debido a ciertos gases de invernadero (GEI), provocando una dispersión en todas direcciones; esto a su vez, provoca un aumento en la temperatura del planeta. Si bien este proceso ocurre de forma natural y favoreció la vida en el planeta, la actividad humana (en especial la quema de *combustibles fósiles* y la deforestación), han aumentado en gran medida este proceso generando así el calentamiento global (Fig. 03) **[9]**.

Figura 3. Esquema del proceso llamado Efecto Invernadero. *Fuente: https://energyeducation.ca/Enciclopedia_de_Energia/index.php/Efecto_invernadero*

1.4.- Combustibles fósiles

Un combustible fósil es una fuente de energía que proviene de materia orgánica principalmente, la cual sufre una transformación tras ser sometida a elevadas presiones y temperaturas, en un periodo largo de tiempo, un ejemplo claro son los yacimientos de petróleo, así como los depósitos de gas natural; sin embargo, actualmente existen muchas estrategias para disminuir el uso de combustibles fósiles **[10]**. Además de existir también fuentes de *energía renovables*, sustancias como el petróleo siguen siendo de gran interés desde el punto de vista energético y económico, ya que constituye una materia prima fundamental para muchos otros procesos. Debido a esto, desde la revolución industrial los yacimientos de petróleo han sido explotados de sobremanera, ignorando las consecuencias a nivel ambiental y generando de esta forma un aumento en el efecto invernadero.

1.5.- Energías Renovables

Se denomina energía renovable a la energía que se obtiene a partir de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales para la moderación de la extracción de minería de fluidos, gases y fósiles. Entre las energías renovables se encuentran la solar y la energía eólica, la geotérmica, la hidroeléctrica, la biomasa y los biocarburantes. La energía verde es cada vez más importante en la sociedad actual. Un concepto similar, pero no idéntica, la define como una fuente de energía alternativa que puede suplir las energías o fuentes energéticas convencionales, ya sea por su menor efecto contaminante o fundamentalmente por su posibilidad de renovación [11].

1.6.- Gas de Síntesis

El gas de síntesis (*Syngas*, en inglés) es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono, sometidas a un proceso químico a alta temperatura (por ejemplo, de la reacción de reformado de metano). Contiene cantidades variables de

monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Su nombre proviene de su posible aplicación como intermediario en la producción de gas natural sintético (GNS) y para la producción de amoníaco o metanol, entre otras múltiples aplicaciones (Fig. 04) [12].

1.7.- Reformado de metano

El reformado de metano no es más que una reacción catalítica a través de la cual es posible convertir tanto al hidrocarburo (metano) como al dióxido de carbono (CO_2) en gas de síntesis, *Syngas* (H₂+CO), obteniéndose un producto que se puede aprovechar en múltiples procesos; esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, lo cual permite tener un mayor control de la reacción en cuanto a disminución de la energía empleada, así como el tiempo de la misma.

Existen varios tipos de reformado de metano, cada uno con ventajas y desventajas, con su propia entalpia de reacción ΔH° , lo cual da a entender de qué tipo de reacción se trata (ver Tabla 1) **[12]**.

 Tabla 1. Tipos de Reformado de metano, energías y relaciones estequiométricas.

Tipo	Ecuación Química	$\Delta \mathbf{H}^{\circ}$		Ec.		
		Kcal/mol	KJ/mol			
1 Reformado con vapor de agua/húmedo						
	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+49,3	+226,1	Ec. 01		
2 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		
3 Reformado seco con o	lióxido de carbono					
	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	+59,1	+258,9	Ec. 03		

1.7.1.- Reformado seco de metano, RsM

Este proceso llamado reformado seco de metano RsM, ha tomado relevancia en los últimos años debido a que uno de los reactivos empleados, el CO_2 , se un gas de efecto invernadero, el cual se puede transformar en productos menos contaminantes y útiles para la industria química y petrolera [12]. El RsM presenta ciertas ventajas respecto de los otros tipos de reformado [13]:

- En el caso del reformado húmedo son necesarias altas temperaturas y si éstas no se suministran mediante una fuente de energía renovable, seguirá generando residuos contaminantes, lo cual lo vuelve una peor opción que el reformado seco y,
- Debido a que no requiere una fuente pura de oxígeno, lo convierte en una opción más rentable que la oxidación parcial de metano.

La principal desventaja (y es una que comparte con los otros métodos) es que comercialmente no existen catalizadores con una vida útil lo suficientemente longeva para la implementación de estos métodos; además, los catalizadores (convencionales) pueden sufrir desactivación por deposición de carbono durante el reformado. Se están probando los *óxidos mixtos* (perovskitas y espinelas) como catalizadores de esta reacción, ya que presentan mayor estabilidad en condiciones extremas de presión y temperatura.

1.8.- Óxidos mixtos

Son estructuras formadas por la combinación de especies metálicas y no metálicas con el oxígeno. Este tipo de compuestos forman estructuras cristalinas, es decir, poseen un alto nivel de simetría y pueden ser interpretadas como una malla tridimensional ordenada en la que los iones metálicos y los de oxígeno se alternan. Estos materiales presentan un gran interés debido entre otras cosas a las propiedades magnéticas y eléctricas de sus sistemas cristalinos. Este hecho ha sido estudiado y desarrollado en el campo de la química, debido a que dichas propiedades son muy sensibles a pequeños cambios en la composición y, por tanto, en su estructura [6].

Existen muchos tipos de óxidos mixtos, entre los principales se tienen 1) óxidos tipo Espinelas, 2) óxidos tipo Ilmenitas y, 3) óxidos tipo *Perovskitas*.

1.8.1.- Óxidos tipo Perovskitas

Una perovskita es un óxido mixto que posee una estructura cristalina similar a la del titanato de calcio (CaTiO₃), la cual siguen muchos compuestos de formula ABX₃ [14]. Estos compuestos cristalizan en el sistema ortorrómbico y su estructura es cúbica; presentan comportamiento desde aislantes hasta superconductores, semiconductores, conductores metálicos, manganitas e incluso ferroeléctricos [15]. La modificación de su estructura ideal da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas. Una perovskita normal cúbica, presenta un ion A de gran tamaño, ubicado en el centro de la estructura, un ion B de tamaño medio cuya preferencia apunta por la configuración octaédrica, ubicándose en los vértices del cubo y formando así un octaedro con el oxígeno (Fig. 05). La relación de tamaño entre los cationes resulta importante en estos óxidos ya que si el catión A es de un tamaño similar al catión B puede dar lugar a distintas configuraciones, diferenciándose de la estructura cúbica que se plantea inicialmente, pudiendo generar lo que se conoce como perovskitas complejas.

Figura 5. Estructura de un óxido mixto tipo perovskita, de formula ABO₃. *Fuente: https://www.researchgate.net/figure/Figura-23-Estructura-de-perovskita_fig1_309907001*

1.9.- Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas han ganado gran popularidad debido a sus aplicaciones y las grandes propiedades que éstas poseen, destacando su gran área superficial, la cual es la que mejor se aprovecha en procesos catalíticos. La síntesis de nanopartículas puede dividirse en dos grandes conjuntos de técnicas [16].

- 1.- Técnicas Mecánico/químicas, Top-Down
- 2.- Técnicas Fisicoquímicas, Bottom-Up

Una metodología empleada en los últimos años, la *síntesis por combustión en solución*, SCS, involucra la posibilidad de obtener partículas metálicas de tamaño nanométrico, además, de otras ventajas.

1.9.2.- Síntesis por combustión en solución (SCS)

La síntesis por combustión en solución SCS, está basada en la química de los motores de propulsión o reacción [17]. Esta síntesis implica la reacción entre un combustible y un oxidante sólido, que generalmente, se disuelven en agua. Los oxidantes sólidos que se eligen habitualmente son los nitratos (o acetatos), estos son fundamentales para el método

por los grupos oxidantes, además de ser los precursores metálicos (o fase activa). La alta solubilidad de los acetatos/nitratos en agua, permite tener concentraciones lo suficientemente altas en solución [18]. La mezcla de los acetatos/nitratos y el combustible se debe calentar uniformemente por lo que se puede emplear un microondas, la temperatura aumentará gradualmente hasta que el agua se haya evaporado; una vez ocurre esto, se alcanza la temperatura crítica de la mezcla y ésta hará ignición, aumentando la temperatura abruptamente llegando a valores de hasta 1500 °C en sólo unos instantes. Esta temperatura tan alta garantiza una gran pureza y cristalinidad del producto; esta característica permite omitir un paso adicional como las calcinaciones a altas temperaturas.

Figura 6. Reacción autosostenida para la síntesis SCS de una perovskita. a) al inicio de la combustión b) producto final. *Fuente: propia.*

El poco tiempo de residencia de estas elevadas temperaturas, reduce la aparición de la sinterización. Además, la gran cantidad de gases que se forman durante la SCS inhiben el crecimiento del tamaño de partícula, favoreciéndose polvos muy finos **[19]**. Finalmente, se obtiene el óxido mixto, tendrá apariencia esponjosa y altamente porosa, por lo que se requiere macerar el mismo en un mortero de forma uniforme; luego, se obtiene el producto deseado, siendo este un polvo fino de apariencia oscura (Fig. 06).

Capítulo 2 Antecedentes, hipótesis y objetivos

TEG. Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co... Capítulo 2. Antecedentes, hipótesis y objetivos

2.1.- Antecedentes

García y colaboradores **[20]** en **2008**, estudiaron el reformado seco de metano sobre catalizadores basados en Ni. La difracción de rayos X (DRX) mostró que todos los catalizadores presentaron la fase de perovskita; por análisis de área superficial (BET) todos obtuvieron un área menos a 3,6 m².s⁻¹. Para el test catalítico se encontró que para el reformado seco de metano a 800°C y 5 h, el mejor performance lo obtuvo el catalizador Ni/BaInTiO₃ con un promedio de conversión del hidrocarburo de 75%.

Lugo [21] en 2009, sintetizó y caracterizó nanopartículas de Cu, Ni, Co y Mn sobre MgO para estudiar su actividad catalítica en el reformado de metano; los sólidos se prepararon mediante el método de autocombustión con urea (como combustible) y se comparó con el método de Sol-Gel. El análisis del área superficial evidenció que todos los sólidos poseen una isoterma de tipo II, por lo que se trata de sólidos no porosos o macroporosos; la caracterización por difracción de rayos X (DRX) mostró una fase cristalina predominante tipo espinela. Para el test catalítico se trabajó en un rango entre 675-750 °C por un tiempo de reacción de 5 h, encontrándose que los sólidos de la serie 2 (obtenidos por el método de autocombustión) dieron los mejores resultados catalíticos, siendo el mejor de 35.74%.

Gallego y colaboradores [22] en 2010, estudiaron el reformado seco de metano empleando perovskitas $La_{1-X}A_XNiO_3$ y $LaNi_{1-X}B_XO_3$ (A: Ce o Pr y B: Co o Mg) como catalizadores de la reacción, las cuales se sintetizaron por el método de auto combustión y Sol-Gel, con glicina como combustible. Mediante difracción de rayos X (DRX) se determinó que la fase mayoritaria corresponde a una perovskita. La microscopia electrónica SEM permitió determinar que las perovskitas obtenidas por el método de auto combustión tenían un aspecto más esponjoso que las obtenidas por el Sol-Gel. La actividad catalítica mostró que la perovskita LaNiO₃ sintetizada por el método de auto combustión, presentó mayor actividad en la reacción del reformado de metano con dióxido de carbono, respecto al LaNiO_{3-d} preparada por otros métodos.

Palmira [23] en 2016, sintetizó catalizadores metálicos soportados, basados en Ir y Ru, para la obtención de gas de síntesis mediante reformado seco de metano. La microscopia electrónica de transmisión (TEM) mostró que los tamaños promedios de las partículas variaban cuando se cambiaba la composición de la alúmina; para el caso del Ru se observó una gran diferencia de tamaños entre usar alúmina dopada al 1 % o al 10 % con metales alcalinos y alcalinotérreos, mientras que, para el Ir esta diferencia fue mínima. El test catalítico (reformado seco de metano) se trabajó a 750 °C durante 3555 min (~59 h), observándose que el mejor catalizador fue el de Ir 1 % sobre alúmina con Mg al 10 %, el cual registró una conversión de dióxido de carbono del 93,5% y de metano del 81,2 %, con una relación molar H_2/CO de 0,75.

Rosal [24] en 2016, sintetizó catalizadores tipo óxidos mixtos basados en Ni para el reformado seco de metano, a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS) con glicina como combustible. La difracción de rayos X (DRX) muestra que todos los óxidos presentaron la fase cristalina de una perovskita tetraédrica. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) mostró las bandas características de este tipo de compuestos, es decir, las referentes al enlace metal oxigeno (M-O). El test catalítico se trabajó a 675 °C y 700 °C por 200 min, concluyendo que para tener un porcentaje óptimo de conversión se debe trabajar a 700 °C, siendo este superior a 70 % en todos los sólidos sintetizados.

García **[25]** en **2017**, preparó catalizadores tipo óxidos mixtos mediante la síntesis por combustión en solución con glicina como combustible. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), mostró las bandas características para este tipo de compuestos (M-O), por debajo de los 1000 cm⁻¹. La difracción de rayos X (DRX), permitió determinar que la fase predominante fue la de magnesia (MgO). El test catalítico se realizó a 700 °C por 200 min para todas las muestras y el pico de conversión fue de 94,2 % para el sólido La_{0,10}Ni_{0,10}(MgO)_{0,8}.

Villarroel y colaboradores **[26]** en **2017**, sintetizaron óxidos magnéticos basados en níquel y soportados sobre sílice a partir de los métodos de 1) impregnación (MI) y 2) coprecipitación (MC); los sólidos fueron probados como catalizadores heterogéneos en la

reacción de reformado seco de metano. Los resultados obtenidos sugieren que los métodos de preparación determinan el comportamiento del compuesto y producen sólidos con una composición química-estructural diferente. Encontraron que el método MI favorece la formación de fases metálicas (NiO) superficiales de baja temperatura, mientras que con el método MC el níquel interactúa fuertemente con la superficie del soporte (sílice) para formar catalizadores de níquel del tipo silicatos reducibles a altas temperaturas. El test catalítico demostró que para el catalizador sintetizado con el método MI la conversión disminuye gradualmente con el tiempo (desde 75 % hasta 63 % durante 20 horas), sugiriendo que se deposita sobre la superficie de estas partículas carbono superficial a una velocidad mayor que la velocidad de oxidación del mismo, produciendo un envenenamiento progresivo del sólido en estudio. El catalizador preparado por el método MC presentó una conversión de metano entre 77 y 75 % durante el tiempo de reacción, mostrando una menor tendencia a desactivarse por efecto de la deposición de carbono inactivo sobre los centros activos superficiales.

Lugo y colaboradores **[27]** en **2017**, sintetizaron óxidos mixtos mediante la síntesis por combustión en solución, SCS, con glicina como combustible y variando las cantidades de metales en los mismos; estudiaron su aplicación como catalizadores en la reacción de reformado seco de metano. La espectroscopia infrarroja FTIR muestra las interacciones M-O a baja longitud de onda (< 1000 cm⁻¹), lo que indica la presencia de óxidos. La difracción de rayos X mostró para la serie 1, la formación de una fase tipo perovskita cúbica, paras las series 2 y 3 fases de perovskitas romboédricas. El test catalítico llevado a cabo a 700 °C por unas 3 horas, demostró que la mayor conversión promedio de metano la presentó el sólido 3 de la serie 3 (La_{0.6}Sr_{0.4}Ni_{0.2}Al_{0.8}O₃), con un 54,50 %.

Baldovino y colaboradores [28] en 2017, sintetizaron catalizadores basados en níquel soportados sobre óxido de lantano (Ni/La₂O₃) para usarlos en la reacción de reformado seco de metano; dichos sólidos se sintetizaron a partir de los métodos de coprecipitación, auto combustión y Sol-Gel. El test catalítico se realizó a 760 °C durante 30 h; se obtuvo que los catalizadores de tipo Ni/La₂O₃ son selectivos y estables durante el análisis. También observaron que los catalizadores sintetizadores por el método de Sol-Gel obtuvieron el mejor

porcentaje de conversión promedio de metano, siendo este superior a 90 % y teniendo una selectividad cercana a 99 % hacia gas de síntesis.

Ojeda y colaboradores **[29]** en **2018**, sintetizaron óxidos mixtos basados en Ni, Mg y Al promovidos con Pr (0-12) %, se empleó glicina como combustible, y se compararon los métodos de autocombustión asistida por microondas y coprecipitación. El test catalítico se realizó en un rango de temperatura (500-750) °C y la estabilidad térmica se estudió para 700 °C por 1 h y para 600 °C por 10 h. Obtuvieron que el Pr favoreció la resistencia térmica de los sólidos obtenidos, además, el método de autocombustión con microondas dio lugar a los catalizadores con mayor cantidad de sitios activos, así como también que proporciona sólidos con una mejor actividad catalítica, en comparación con el mismo sólido sintetizado por el método de coprecipitación.

Lugo y colaboradores [**30**] en **2019**, sintetizaron óxidos mixtos tipo perovskitas variando la composición del sitio metálico $La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ (x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0); emplearon la síntesis por combustión en solución (SCS) con radiación microonda y en presencia del combustible orgánico glicina. La DRX ratificó por comparación con la base de datos PDF2-2004 de la ICDD la presencia de una perovskita (cúbica) del tipo $La_{1.x}Ca_xCoO_3$ identificada con la ficha técnica 00-036-1391. Además, la DRX permitió calcular el tamaño promedio de los dominios cristalinos en las perovskitas sintetizadas, encontrándose que todos están por debajo de los 20 nm. Durante el primer test catalítico RSM encontraron que la perovskita más eficiente en cuanto a conversión promedio de reacción (~3 horas). Concluyeron que la sustitución parcial del cobalto por níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción de reformado de seco de metano a gas de síntesis. Para el segundo test catalítico RCS-NOx encontraron que la sustitución parcial del cobalto por níquel, no tiene influencia en la actividad y selectividad de la reacción, las conversiones a N₂ son muy bajas.

Lazzaro y colaboradores [31] en 2022, realizaron un estudio comparando el reformado seco de metano con el reformado por oxidación parcial con un mismo catalizador de Ni soportado en alúmina preparado por el método de la urea, el cual se caracterizó por

fisisorcion de N_2 con lo que se obtuvo que se trataba de un sólido mesoporoso con una isoterma de tipo IV; se realizó un estudio de DRX para analizar la cristalinidad del catalizador con la que se encontraron fases correspondientes a la alúmina y Ni, sin embargo no se encontraron fases correspondientes a compuestos como el aluminato de níquel por lo que se considera que la dispersión de la fase activa no fue la ideal. Finalmente se estudió su actividad catalítica en un reactor a 650 °C en ambos casos el catalizador fue estable y eficiente encontrando que la oxidación parcial da mejores resultados en cuanto a la conversión de gas de síntesis. A partir de la información obtenida, se plantea estudiar las reacciones a distintas temperaturas y finalmente considerar la posibilidad de armar un sistema mixto.

Ortuzar [32] en 2023, sintetizo espumas cerámicas de Ni mediante síntesis por combustión en solución (SCS) con glicina como combustible, con lo que se obtuvo NiAl₂O₄ soportados sobre espumas de celda abierta de α -Al₂O₃ para el estudio de reformado seco de metano, estos catalizadores se caracterizaron con DRX para obtener información sobre las fases cristalinas y además conocer los tamaños de los cristales teniendo así la presencia de las varias fases presentes en la matriz cerámica de las espumas. Asimismo, por esta técnica también se detectó la presencia del precursor de NiAl₂O₄ con un tamaño de cristal que varió entre 75 y 18 nm; por otro lado, la caracterización de los precursores de NiAl2O4 mediante H2-TPR reveló que aquellos preparados con unos y dos ciclos SCS presentaban un mayor porcentaje del Ni depositado en forma de NiAl₂O₄. Finalmente en cuanto a la actividad de las espumas catalíticas, se observó que las conversiones de reactivos aumentaban de forma continua con el número de ciclos SCS, esto es, con el contenido de Ni, para las tres temperaturas examinadas (750, 800 y 850 °C)

Laboratoris

🖉 TEG. Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co...

2.2.- Justificación de la investigación

La química ambiental ha ido desarrollándose producto de la necesidad de encontrar soluciones a los problemas ambientales modernos (por ejemplo, el calentamiento global o la lluvia ácida), a partir de la transformación de ciertos gases de invernadero (como el CO_2 y el CH₄), en productos útiles al ser humano; 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 seco de metano, en presencia de catalizadores heterogéneos como los óxidos mixtos tipo perovskitas, podrían permitir transformar estos gases de invernadero en una mezcla conocida como de gas de síntesis (H₂+CO), la cual tiene múltiples aplicaciones a nivel industrial y petroquímico.

2.3.- Hipótesis

Se espera que óxidos mixtos tipo perovskitas (basadas en Ni y Co) muestren propiedades catalíticas apropiadas, que permitan su utilización como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano.

2.4.1.- Objetivo General

Sintetizar óxidos mixtos tipo perovskitas basados en Ni y Co, a partir del método SCS y probarlos como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano (RsM).

2.4.2.- Objetivos Específicos

1.- Obtener óxidos mixtos con estructura de perovskita a partir del método de combustión en solución, SCS, asistida por microondas, empleando glicina como combustible.

- Modificar la composición porcentual de los elementos metálicos presentes en los óxidos mixtos.
- 3.- Caracterizar los sólidos sintetizados empleando Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de rayos-X (DRX) y adsorción de nitrógeno (método del punto único).
- 4.- Estudiar el desempeño catalítico de estas perovskitas en la reacción de reformado seco de metano.

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

2.5.- Plan de trabajo

Capítulo 3 Metodología y Caracterización

Capítulo 3. Metodología y Caracterización

3.1.- Metodología

La preparación de los óxidos mixtos se llevó a cabo mediante la síntesis por combustión en solución, asistida por microondas y empleando glicina como combustible; los precursores metálicos fueron nitratos de los metales correspondientes y una vez realizados los cálculos previos, se obtuvieron las siguientes cantidades, ver Tabla 2.

Tabla 2. Proporciones de los precursores metálicos para los óxidos a sintetizar.

Catalizador	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Masa (g)
Sr _{0,7} Ba _{0,3} CoO ₃	0,749	1,414	0,000	2,778	4,941
Sr _{0,7} Ba _{0,3} Ni _{0,3} Co _{0,7} O ₃	0,749	1,415	0,833	1,945	4,942
Sr _{0,7} Ba _{0,3} Ni _{0,5} Co _{0,5} O ₃	0,749	1,415	1,389	1,390	4,942
Sr _{0,7} Ba _{0,3} Ni _{0,7} Co _{0,3} O ₃	0,749	1,415	1,944	0,834	4,943
Sr _{0,7} Ba _{0,3} NiO ₃	0,750	1,416	2,778	0,000	4,944
\/\ \/\ /\					

La relación nitratos-glicina tiene un factor ϕ igual a uno; este factor es una relación entre la sumatoria de las valencias de las especies oxidantes (los nitratos) y la sumatoria de las valencias de las especies reductoras (la glicina).

$$\frac{c}{o} \text{molar} = \frac{(-1)(\sum \text{valencias totales oxidantes})}{\sum \text{valencias totales combustible}} x \Phi$$
 Ec. 04

3.1.1.- Síntesis por combustión en solución, SCS

Mediante esta técnica se sintetizaron óxidos tipo perovskitas, en las cuales se tiene que la suma de los coeficientes estequiométricos de los elementos A y A' (en la perovskita ABX₃) debe ser igual a 1; esto también aplica para B con lo que se mantiene la estequiometria general de la perovskita. Para el caso del ion A la cantidad de Ba y Sr se mantuvo fija con el fin de estudiar el comportamiento de los óxidos mientras variaba la composición del sitio

metálico B. Una vez obtenidas las cantidades a pesar de cada reactivo para la síntesis, se procedió a trabajar con los siguientes esquemas:

3.1.1.1.- Esquema de la síntesis SCS

Esquema de la ignición vía microondas y su caracterización:

3.1.2.- Caracterización

Una vez obtenidos los óxidos mixtos, se procedió a caracterizarlos mediante las técnicas de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), con la cual se obtendrá información respecto a la formación de enlaces metal-oxigeno (M-O), proporcionando indicios de la formación del óxido deseado; luego, se analizarán por difracción de rayos X (DRX), con la que se podrá determinar cuantitativamente la presencia o no de la fase cristalina de las perovskitas, además del tamaño del dominio cristalino de los sólidos.

3.1.2.1.- Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR

La espectroscopia infrarroja se basa en la absorción de radiación electromagnética (en la región IR) de especies moleculares que poseen una pequeña diferencia entre sus momentos dipolares [33], es decir, analiza los modos vibracionales de las moléculas, por lo que moléculas lineales o apolares, no pueden analizarse con esta técnica. La información obtenida se traduce en un espectro; para lograr mejores resultados esta técnica utiliza transformadas de Fourier, al aplicar estos cálculos no sólo se logra un menor ruido en las señales, lo que a su vez origina un espectro más limpio, sino que, además, mejora la sensibilidad del equipo, obteniendo así espectros como el de la figura 7.

Figura 7. Espectros infrarrojos de una serie de Perovskitas, donde se observan las interacciones M-O. *Fuente: García, 2017.*

El equipo con el que se realizará la caracterización infrarroja, será un Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, marca *Perkin-Elmer*, modelo *Frontier* (Fig. 08). Dicho equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Figura 8. Espectrofotómetro Infrarrojo Marca *Perkin Elmer*, Modelo *Frontier*, ubicado en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA, Venezuela. *Fuente: propia*

3.1.2.2.- Difracción de rayos X, DRX

Esta técnica se fundamenta en la *Ley de Bragg*. Consiste en hacer pasar una fuente de radiación de rayos X a través de una muestra en estado sólido; al hacer incidir estos rayos sobre los átomos de la muestra se genera un fenómeno de difusión, debido a que el entorno ordenado del cristal puede generar tanto interferencias constructivas como destructivas, como se muestra en la figura 9, dando como resultado el fenómeno de la difracción **[34]**. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π (Ec. 05):

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta_{hkl}$$

Ec. 05

35

n=0, 1, 2, 3. $\lambda = longitud de onda de los rayos X incidentes.$

Dónde,

TEG. Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co... d_{hkl} = distancia entre los planos de la red cristalina. θ_{hkl} = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Figura 9. Representación del fenómeno de la difracción, según la Ley de Bragg. Fuente: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg</u>

Figura 10. Difractómetro Bruker D8 Advanced, ubicado en el Laboratorio de Rayos X, Universidad de Santander, Colombia. *Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad de Santander*

La DRX se empleará para la identificación de la fase(s) cristalina(s) presente(s) en el sólido sintetizado. Esta caracterización se realizará por comparación con las reportadas en la base datos International Center for Diffraction Data (ICDD), contenida en el programa X'Pert HighScore Plus. El equipo con el que se realizarán las mediciones es un Difractómetro Bruker D8 Advanced, con radiación Cu K α 1.5406 Å, operando a 40 kV y 40 mA. Registro




de datos en el rango de 2° a 70°, tiempo por paso de 0.6s y paso de 0.02035°, ubicado en el Laboratorio de Rayos X, Universidad de Santander, Colombia.

3.1.3.- Estudios Catalíticos

3.1.3.1.- Cromatografía de Gases, CGases

La cromatografía de gases es una técnica de separación en la cual intervienen dos fases, una móvil y otra estacionaria; en este caso la fase móvil está constituida por un gas inerte, esto para que no interactúe con la muestra, además de cumplir con otros requerimientos. Dependiendo de la fase estacionaria esta técnica se divide en 2 tipos: 1.- Cromatografía Gas-Sólido (CGS) y 2.- Cromatografía Gas-Líquido (CGL).

Esta última, es la más ampliamente utilizada, al punto de que se abrevia sólo como cromatografía de gases (CG). Para estudiar la reacción de reformado seco de metano (RsM), el sistema será estudiado a partir de una cromatografía Gas-Sólido, debido a que las perovskitas se encuentran en estado sólido. El diagrama para el *CGases* que se usará para este estudio es el siguiente (Fig. 11) [**35**].



Figura 11. Diagrama básico de un Cromatógrafo de Gases, *CGases*. Fuente: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Cromatografía_de_gases</u>





3.1.3.2.- Test catalítico

Para la reacción de reformado seco de metano el sistema de reacción consiste básicamente en 3 partes **[21]**, la zona de alimentación, la zona de reacción y la zona de análisis (Fig. 12):



Figura 12. Diagrama del sistema de reacción para el reformado seco de metano. *Fuente: propia*

3.1.3.2.1.- Zona de alimentación

La zona de alimentación está constituida por tres líneas de gases, la primera que contiene H_2 que se utiliza para el pretratamiento de la muestra y las otras dos son la de metano y dióxido de carbono, los cuales están a una proporción de 1:1. Cada línea de gas consta de un cilindro comercial y un regulador de presión, que permiten controlar la entrada de los gases a los flujómetros másicos. Cada gas de reacción pasa por un controlador de flujo antes calibrado, que regula y fija el flujo de los gases que entran al sistema de reacción. Todo dentro de una campana de extracción de gases elaborada en material plástico resistente.





3.1.3.2.2.- Zona de reacción

Esta zona se compone de un reactor de cuarzo en forma de U en el cual reposa el óxido mixto tipo perovskita. La zona del reactor donde reposa el lecho tiene un diámetro de 16 mm y el lecho se fija con lana de cuarzo inerte. Este reactor esta a su vez dentro de un horno tubular con el cual se controla la temperatura de la reacción catalítica, la cual será de 700 °C y se mantendrá constante durante todo el análisis, unos 200 minutos. La zona de reacción también se encuentra dentro de la campana de extracción de gases elaborada en material plexiglás.

3.1.3.2.3.- Zona de análisis

En la zona de análisis, la composición de los gases de entrada y salida será analizada con un cromatógrafo de gases HP modelo 6890 plus "Valves System", dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empaquetada Porapak Q con capacidad de análisis cuantitativos.



Figura 13. Sistema de reacción para el Test Catalítico RsM, con el *CGases* marca HP modelo 6890 plus, ubicados en el LABCYCAT-ULA. *Fuente: Propia*

³⁹ Reconocimiento-No comercial-Compartir igual





Capítulo 4

Resultados y discusión WW.DOIGITALUIA.VE





Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.- Síntesis de las Perovskitas

Se prepararon cinco (5) óxidos mixtos tipo perovskitas, variando la proporción de la fase metálica presente, a partir de la síntesis por combustión en solución, con Glicina como carburante y en presencia de radiación microondas. Los sólidos preparados serán utilizados como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano con dióxido de carbono, RSM; dichos materiales se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Oxidos mixtos sinte	etizados por SCS, vía microondas, con Glicina.

Perovskita	Código	Co	Composición Metálica		
Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _x Co _{1-x} O ₃		Sr	Ba	Ni	Со
Sr _{0.7} Ba _{0.3} CoO ₃	Co-RT-1	0.7	0.3	0.0	1.0
Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.3} Co _{0.7} O ₃	NiCo-RT-2	0.7	0.3	0.3	0.7
Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.5} Co _{0.5} O ₃	NiCo-RT-3	0.7	0.3	0.5	0.5
Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.7} Co _{0.3} O ₃	NiCo-RT-4	0.7	0.3	0.7	0.3
Sr _{0.7} Ba _{0.3} NiO ₃	Ni-RT-5	0.7	0.3	1.0	0.0

Los cálculos estequiométricos se muestran en el anexo 1.





4.2.- Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La figura 14 muestra los espectros infrarrojos de los óxidos mixtos de la serie $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$, preparados a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, empleando glicina como carburante y en presencia de radiación microondas. En la tabla 4 se muestra la asignación de las principales bandas de los espectros obtenidos para dicha serie.



Figura 14. Espectros infrarrojos de los óxidos sintetizados, serie Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃.





	0	1	1	
Ref.	υ (Ref.)	υ (cm ⁻¹)	Enlace	Asignación
[36,37]	3440	3440.7	O-H	Estiramientos de tensión simétricos y asimétricos del grupo O-H
[38]	3050-2870	2925-2855	CH ₂ –C=O	Vibraciones de tensión –CH ₂ –C=O con hibridación sp ³
[39]	1650-30	1631.9	СОО-М	Deformación asimétrica del ion carboxilato (COO-M)
[40-43]	1470-40	1461	NO/CO	Vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO ₃ ⁻) y/o carbonatos (CO ₃ ²⁻)
[44]	1384	1384.6	N-O	Tensión simétrico de NO ₂ (enlace N-O) asociado a compuestos de coordinación bidentados
[45]	1040	1040.6	С-О	Flexión en el plano del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados
[46,47]	862	873.5	Sr–O	Vibraciones de flexión del enlace Sr-O
[48]	860	858.14	Ba–O	Vibraciones de formación del enlace Ba- O
			M-O	tolulov
[49]	660	~660	Ni–O	Vibraciones de la fase cúbica centrada en la cara Ni-O
[37]		~660	Sr–O	Vibraciones enlace Sr ²⁺ -O
[50]	678	~660	Со-О	Vibración del estiramiento Co-O
[40,51]	470	~460	Ni-O	Vibración del enlace Ni-O
[52]	450	~450	Sr–O	Vibración asimétrica del enlace Sr-O

Tabla 4. Asignación de bandas para los espectros infrarrojos, serie Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃.

En la serie NiCo-RT se observa una banda ancha en ~ $3440,7 \text{ cm}^{-1}$ debido a los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace O-H, correspondiente a moléculas de agua coordinadas en los óxidos mixtos [**36,37**]. Dos señales pequeñas entre 2925 y 2855 cm⁻¹ son producto de las vibraciones de tensión –CH₂–C=O con hibridación sp3, estos grupos provienen de un exceso de combustible durante la síntesis del material [**38**]. La banda en 1631,9 cm⁻¹ corresponde a la deformación asimétrica del ion carboxilato COO⁻, especie que forma parte de la síntesis del material [**39**]. El pico en aproximadamente 1461 cm⁻¹ se debe a las vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos, NO₃⁻, procedentes de la síntesis o carbonatos, CO₃²⁻, absorbidos de la atmósfera [**40,41,42,43**]. La señal en 1384,6 cm⁻¹ puede





deberse al modo de tensión simétrico del enlace N-O (NO₂), asociado a compuestos de coordinación bidentados [44].

La pequeña señal observada en 1040,6 cm⁻¹ se debe a la vibración de flexión en el plano del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados **[45]**. El pico de baja intensidad ubicado cerca de los 873,5 cm⁻¹, corresponde a vibraciones del enlace Sr-O en un sitio octaédrico **[46,47]**. La banda en 858.14 cm⁻¹ es debida a las vibraciones de formación del enlace Ba-O cúbico **[48]**.

La región comprendida entre los 900 y 400 cm⁻¹ generalmente muestra evidencia de las vibraciones de tensión simétricas (m) en el plano M-O, debido a los enlaces entre los distintos elementos presentes en la estructura del material (perovskitas) y el oxígeno.

Los óxidos tipo perovskitas exhiben una banda ancha característica, a baja longitud de onda, que engloba en la mayoría de los casos estas vibraciones metal-oxígeno. En 660 cm⁻¹ está una señal correspondiente a las vibraciones del enlace Sr^{2+} -O [**37**], en ~660 cm⁻¹ aparece otra banda atribuida a las vibraciones de la fase cúbica centrada en la cara del Ni-O [**49**]; cerca de 660 cm⁻¹ se encuentran las vibraciones de estiramiento del enlace Co-O [**50**],

En la zona más alejada del espectro infrarrojo, entre los 460-450 cm⁻¹ se observa un pequeño pico, que puede deberse a las vibraciones del enlace Ni-O **[40,51]** y/o a las vibraciones asimétricas del enlace Sr-O **[52]**.





4.3.- Difracción de rayos X (DRX)

4.3.1.- Identificación de la Fase Cristalina

La figura 15 muestra los patrones de difracción de los sólidos obtenidos a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS), empleando glicina como carburante y asistida con radiación microondas. Para poder identificar por comparación la(s) fase(s) presente(s) en los óxidos sintetizados, se utilizó el software X'Pert HighScore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD. La data se encuentra en el anexo 2.



Figura 15. Patrones de Difracción de los óxidos sintetizados. (a) NiCo-RT-02; (b) NiCo-RT-03; (c) NiCo-RT-04; (d) Ficha: 01-080-1346 (perovskita, La₂NiO₄).

La fase que predomina en todos los sólidos es la Perovskita tetragonal (grupo espacial: I4/mmm) La₂NiO₄, identificada con la ficha 01-080-1346 **[53]**. La formación de la fase perovskita, se ve favorecida en los sólidos preparados con glicina (combustible), debido a que se alcanzan mayores temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a la formación de la fase perovskita **[54]**. Se debe tomar en cuenta que un calentamiento a





temperaturas elevadas puede romper la estructura perovskita, lo cual resulta en la formación de fases metálicas llamadas Ruddlesden-Popper que tienden a formar *Perovskitas en Capas* tipo $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [55].

La fase de perovskita identificada con la ficha 01-080-1346 sugiere una estructura de *Perovskita en Capas*, $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, donde n=1, es decir del tipo A_2BO_4 , específicamente La₂NiO₄. Este tipo de material cerámico se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas [56]. La formación de vacancias del ion oxígeno causa cambios en ABO₃, conduciendo a una transición estructural que implica el reordenamiento de las vacantes de oxígeno y lleva a la formación de la perovskita en capas A_2BO_4 . Al igual que las perovskitas ABO₃, las perovskitas Ruddlesden-Popper poseen propiedades interesantes como la superconductividad y actividad catalítica [57].

4.3.2.- Cálculo del tamaño de dominio de cristalino (Ec. Scherrer)

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos X se determinó el tamaño de dominio cristalino en los 3 óxidos sintetizados, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 06) **[58]**. 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 (β). Para realizar este cálculo se seleccionó el pico de mayor intensidad de la fase dominante presente en los óxidos obtenidos (Fig. 16).

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

 β es el tamaño de dominio del cristal. λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}) en nm. FWHM(S) es el ancho a la altura media del pico de difracción en el ángulo θ .

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

46





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 θ .

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



Figura 16. Pico de mayor intensidad del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito.

Código	SF	Área	Altura	k	λ(Cu)	20	cos20	FWHM	β (nm)
NiCo-RT-02	0.85	20,15	184,74	0.89	1.54	31,437	0.9998	0,163600	8,379
	0.85	20,15	184,74	1.00	1.54	31,437	0.9998	0,092711	16,614
NiCo-RT-03	0.85	19,88	187,10	0.89	1.54	31,430	0.9999	0,159400	8,599
	0.85	19,88	187,10	1.00	1.54	31,430	0.9999	0,090315	17,053
NiCo-RT-04	0.85	89,82	947,04	0.89	1.54	31,417	1.0000	0,142300	9,632
	0.85	89,82	947,04	1.00	1.54	31,417	1.0000	0,080616	19,103

En la tabla 5 se muestran los tamaños de dominio cristalino, determinados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 06 y 07), en la cual podemos observar que los sólidos preparados tienen un tamaño de dominio cristalino promedio por debajo del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.





4.4.- Pruebas Catalíticas

4.4.1.- Balance de masas

La conversión de un componente A, puede seguir la siguiente suposición,

$A \rightarrow Productos$

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

La acumulación de los productos está relacionada a la velocidad de reacción (r'_A) y a la masa del catalizador (*w*), por tanto:

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

Entonces,

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

Estableciendo un estado estacionario, la velocidad de acumulación será igual a cero,

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

4.4.2.- Velocidad de reacción

A partir de la Ec. 10 se despeja r' quedando,

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

La cual en términos de concentraciones queda (Ec. 12),

$$\mathbf{r}' = \frac{\nu_0 C_{\mathrm{AO}} - \nu C_{\mathrm{AE}}}{\mathbf{w}}$$
 Ec. 12

48





Donde,

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

Tanto v_0 como v, son mucho más fáciles de medir experimentalmente. Las C_{AO} y C_{AE} se pueden medir fácilmente mediante la cromatografía de gases en línea al reactor. La Ec. 11 puede reescribirse (Ec. 13),

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

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



La fracción molar (X), convertida de A, será:

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

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

La relación entre los moles ($moles_{AE}/moles_{AO}$) es la fracción de A sin reaccionar, por lo que F_{AO} es producto de F_{AE} por este coeficiente:





Ec. 17

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

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

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

Acomodando con una simplificación la Ec. 18,

$$\mathbf{r}' = VE\left(1 - \frac{\mathrm{moles}_{\mathrm{AE}}}{\mathrm{moles}_{\mathrm{AO}}}\right)$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{V}\mathbf{E}.X \qquad \text{Ec. 19}$$

La ecuación resultante (Ec. 19) se puede usar para calcular directamente r' a partir de un valor conocido de *VE*; también es posible calcular dicha velocidad graficando la fracción convertida *X* en función de 1/*VE*; la pendiente sería r'. Si se considera que:

Conversión (%) =
$$X.100$$
 Ec. 20

Si se convierte la velocidad espacial (*VE*) a moles (usando el volumen molar de un gas ideal), luego se lleva a segundos y se considera que la composición de la mezcla alimentada al reactor es 50:50 CO₂/CH₄, 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}).

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





4.4.3.- Calibración del Sistema

Se procedió a calibrar el sistema para determinar los coeficientes de respuesta del detector (TCD) para cada gas por separado, dicho análisis se realizó por triplicado con volúmenes que iban en un rango de (0-100) mL empleando Argón (Ar) como gas inerte de arrastre, los moles empleados en cada inyección se obtuvieron con la ecuación de los gases ideales y se obtuvieron las siguientes graficas (Fig. 17):







TEG. Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co...





Los parámetros obtenidos de la calibración de los gases, se muestran en la tabla 6.

Como se puede apreciar en las curvas de calibrado, el detector de conductividad térmica (TCD) posee un coeficiente de respuesta distinto para cada compuesto. En la tabla 7 se muestran las razones de los coeficientes de respuesta respecto al CO.





Compuesto	Parámetros de la calibración (ascendente)						
_	\mathbf{r}^2	m	b				
CH_4	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	Parámetros	de la calibración (d	lescendente)				
-	\mathbf{r}^2	m	b				
CH_4	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				

 Tabla 6. Parámetros de la calibración de los distintos gases de la reacción de RSM.

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

Fabla 7	. Coeficientes	de respuesta	del TCD	para cada	gas
---------	----------------	--------------	---------	-----------	-----

Compuesto	Respuesta TCD relativa al CO
CO ₂	1.26
H_2	8,29
$\tilde{CH_4}$	3,76
CO	1,00

Finalmente se procedió a calibrar los parámetros de reacción, los cuales fueron comparados con experimentos previos realizados en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, así como también, con otras bibliografías, obteniendo los siguientes parámetros (Tabla 8).

Tabla 8. Condiciones para realizar el test catalítico									
Masa del catalizador (g)	Masa del catalizador (g)Flujo total (mL/min)Rango Temperatura (°C)Rango VE 								
\geq 0,030	≥ 50	700	120.000						





4.4.4.- Procedimiento Experimental

Para el pre tratamiento se colocaron 0,030 mg de óxido perovskita dentro de un reactor de cuarzo en forma de U y se procedió a realizar el pretratamiento del mismo, pasando hidrógeno (H₂) a razón de 30 mL/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, donde permaneció durante 15 minutos. Posteriormente, se pasó la mezcla de reacción, compuesta por metano y dióxido de carbono en una relación 20/20; la perovskita fue sometida a una temperatura fija de reacción (700 °C), donde permaneció unas tres (3) horas. El siguiente esquema muestra el ciclo de análisis estudiado (Fig. 18).



Figura 18. Ciclo termino para la reacción de RSM.

Para el seguimiento de la reacción de RSM, se uso el cromatógrafo de gases HEWLETT PACKARD HP 6890 Series GC System PLUS+ dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empaquetada PORAPAK Q, apropiadamente calibrado para este análisis. El experimento se realizó a 700 °C para todas las muestras.



Laboratorio

TEG. Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co...

4.4.5.- Test Catalítico para RSM

La figura 19 muestra las conversiones de metano, CH₄, dióxido de carbono, CO₂, la relación molar de los productos de la reacción, H₂/CO, y las selectividades hacia la formación de gas de síntesis (H₂ + CO), para las perovskitas de la serie $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ (x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0) a 700 °C, (ver anexo 3).















El test catalítico para las perovskitas de la serie NiCo-RT a 700 °C, indica que la sustitución parcial del cobalto por el níquel, parece favorecer la actividad y selectividad de la reacción de reformado seco de metano a gas de síntesis (ver Fig. 19). Casi todas las perovskitas empleadas como catalizadores heterogéneos en el RSM, muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono. La estabilidad está relacionada con un tamaño de partícula pequeño, en especial del níquel promedio, y a sitios metálicos con fuertes interacciones con la estructura (a elevadas temperaturas) **[59,60]**.

La conversión del dióxido de carbono se favorece respecto del hidrocarburo metano, en todos los sólidos de la serie NiCo-RT, debido probablemente a la presencia de reacciones secundarias competitivas, tales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde el CO₂ reacciona con el combustible formado, H₂, para producir monóxido de carbono y vapor de agua (Ec. 21).



La relación molar de los productos del RSM (H_2/CO), muestra valores menores que la unidad, debido principalmente a la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. 21), obteniéndose un aumento en la cantidad de CO y por tanto, una disminución de la relación final de los productos **[61]**.

La selectividad hacia los productos de la reacción (H_2 y CO) para las perovskitas sintetizadas es moderada a baja, debido probablemente a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos del catalizador.

Las perovskitas con la mayor conversión de metano para el RSM a 700 °C en la serie NiCo-RT, fueron:

S_{π} P_{0} N_{i}^{i} C_{0} Q S_{π} P_{0} N_{i}^{i} C_{0} Q S_{π} P_{0}	\mathbf{N} : $\mathbf{C}_{\mathbf{n}}$
NICO-KI-4 NICO-KI-5 NIC	0-KI-2

57





Este comportamiento catalítico observado, es probable que se deba a que existe un efecto sinergético entre los metales (cobalto y níquel), que mejora notablemente las propiedades del sitio activo metálico.

4.4.6.- Test Catalítico Promedio para RSM

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

4.4.6.1.- Conversión Promedio de Metano

Las conversiones promedio de metano para los catalizadores de la serie $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1.}$ _xO₃ a 700 °C, se muestran en la figura 20 (data en anexo 4).



Figura 20. Conversiones promedio de metano, para las Perovskitas de la serie Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃ a 700 °C.





En estas gráficas se observa que la conversión tiende aumentar al incrementarse el porcentaje de níquel presente en los sólidos, hasta una proporción adecuada de Ni y Co (0.7/0.3); es posible que cierta cantidad de níquel metálico tenga una fuerte interacción con la estructura de la perovskita, que favorezca la actividad catalítica hacia el craqueo del hidrocarburo (metano) y además, sea resistente a la deposición de carbono **[59]**.

4.4.6.2.- Conversión Promedio de Dióxido de Carbono

Las conversiones promedio de dióxido de carbono para los catalizadores de la serie $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ a 700 °C, se muestran en la figura 21 (data en anexo 4).





La conversión de dióxido de carbono se ve favorecida respecto del hidrocarburo (metano), en todas las perovskitas preparadas, debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, que produce CO₂ adicional, consumiendo parte de los productos de la reacción [62]. Aquellos catalizadores donde están presentes ambos metales de transición (Ni y Co), muestran conversiones promedio cercanas al 90 %, indicando que la reacción competitiva está





presente y tiene una mayor incidencia en comparación con aquellos sólidos donde sólo se encuentran los metales individuales; sin embargo, no afecta la conversión del metano.

4.4.6.3.- Relación Promedio H₂/CO

La relación promedio H₂/CO para los catalizadores de la serie $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ a 700 °C, se muestran en la figura 22 (data en anexo 4).



Figura 22. Relación promedio H₂/CO, para las Perovskitas de serie $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ a 700 °C.

Todas las relaciones molares promedio H_2/CO de las perovskitas de NiCo-RT, muestran valores por debajo de la unidad, indicando que la reacción de RSM ocurre simultáneamente con la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua; este hecho induce un aumento en la cantidad de monóxido de carbono y por tanto, una disminución de la relación H_2/CO final [61].





4.4.6.4.- Selectividad Promedio de Productos de reacción

La Selectividad promedio de los productos del RSM para los catalizadores de la serie $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ a 700 °C, se muestran en la figura 23 (data en anexo 4).



La selectividad hacia la formación de los productos deseados H_2 y CO, presenta valores bajos por debajo del 40 % para todas las perovskitas utilizadas como catalizadores de la reacción de RSM, debido a las condiciones extremas del análisis y a reacciones secundarias competitivas como la de desplazamiento de vapor de agua, que bloquea los sitios activos metálicos de estos sólidos.

La cantidad de monóxido de carbono es ligeramente mayor que la de hidrógeno, de nuevo, la reacción secundaria competitiva presente, produce CO y vapor de agua.





Conclusiones

Se prepararon óxidos mixtos tipo perovskitas mediante la síntesis por combustión en solución, SCS, empleando glicina como combustible y en presencia de radiación microondas. Este método permite obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y económica.

Mediante la espectroscopia infrarroja, FTIR, se identificaron las bandas características de los enlaces M-O, todas por debajo de los 1000 cm⁻¹, en algunos casos solapadas entre sí, que, al compararse con valores reportados, coincidieron en gran medida.

Los patrones de difracción de los sólidos bimetálicas, (NiCo-RT-2, NiCo-RT-3, NiCo-RT-4) muestran la presencia de una fase mayoritaria, correspondiente a un óxido mixto tipo Perovskita, tetragonal (grupo espacial: I4/mmm) óxido de lantano y níquel, La₂NiO₄, identificada con la ficha 01-080-1346, en la base de datos PDF2-2004 de la ICDD.

A partir de la difracción de rayos X, DRX, se determinó el tamaño de dominio cristalino (línea *hkl* 103) empleando la ecuación de Scherrer; se encontró que, en todos los casos, el diámetro fue menor a 100 nm.

El estudio catalítico del reformado seco de metano, demostró que la sustitución parcial del cobalto (Co) por el níquel (Ni) favorece la actividad catalítica de la reacción, evidenciando así, un efecto sinergético entre los metales en posición B. La mayoría de las perovskitas muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, indicando que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono.

La perovskita 1 (Co-RT-1) se desactivó durante el test catalítico, debido probablemente a un envenenamiento del sitio activo, producto de la deposición de carbono, lo cual demuestra la influencia activante del Co sobre el hidrocarburo. La perovskita 5 (Ni-RT-5) obtuvo la mayor selectividad a pesar de conversiones de CH_4 y CO_2 moderadas.

La conversión promedio del CH₄ en la reacción de RSM, para los catalizadores fue:

NiCo-RT-4		NiCo-RT-3		NiCo-RT-2
Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.7} Co _{0.3} O ₃		Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.5} Co _{0.5} O ₃		Sr _{0.7} Ba _{0.3} Ni _{0.3} Co _{0.7} O ₃
78,68 %	>	72,55 %	>	68,84 %

62





Con lo que se observa que los sólidos donde se encontraban ambos metales obtuvieron una mayor conversión por lo que se plantea un efecto sinergético entre dichos metales

Recomendaciones

Realizar un análisis elemental (por ej.: microscopia electrónica de alta resolución, TEM) para determinar la estequiometria exacta de los sólidos obtenidos.

Estudiar la superficie de los sólidos mediante fisisorcion de N_2 , para tener información sobre la porosidad de los mismos, o bien una microscopia de barrido lineal para observar su superficie.

Determinar la resistencia térmica de estos materiales, aumentando la temperatura por un tiempo prolongado.

Realizar el test catalítico del reformado de metano, a diferentes temperaturas, para determinar la energía de activación del proceso y, por un tiempo de reacción mayor (~ 72 horas), con el fin de considerar su uso como catalizadores comerciales.

Estudiar su uso en otro tipo de reacciones como en la reducción de NO_x.





www.bdigital.ula.ve





Anexos

Anexo 1. Cálculos estequiométricos de la composición de las Perovskitas NiCo-RT.

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

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

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

Tabla 9. Data de los cálculos estequiométricos del PM de la Perovskita deseada.

Código	Sr (y)	Ba (1-y)	Ni (x)	Co (1-x)	P.M. (AA'BB'O ₃)
Co-RT-1	0.7	0.3	0.0	1.0	209,44
NiCo-RT-2	0.7	0.3	0.3	0.7	209,37
NiCo-RT-3	0.7	0.3	0.5	0.5	209,33
NiCo-RT-4	0.7	0.3	0.7	0.3	209,28
Ni-RT-5	0.7	0.3	1.0	0.0	209,22

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

 $\frac{moles_{M}}{moles_{prec.}} = \frac{1}{1} \Rightarrow moles_{M}$ $= moles_{prec.}$ $\frac{m_{M}}{P.A._{M}} = \frac{m_{NO3}}{P.M._{NO3}}$ $\frac{m_{M}}{P.A._{M}} = \frac{m_{NO3}}{P.M._{ABO3}}$ $\frac{m_{M}}{P.A._{M}} = \partial_{M} \frac{m_{ABO3}}{P.M._{ABO3}}$ $\frac{m_{M}}{P.A._{M}} = \partial_{M} \frac{m_{ABO3}}{P.M._{ABO3}}$

$$\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{N}\boldsymbol{O}\boldsymbol{3}^{-}} = \partial_{\boldsymbol{M}} \cdot \boldsymbol{m}_{\boldsymbol{A}\boldsymbol{B}\boldsymbol{O}_{3}} \cdot \frac{P \cdot \boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{N}\boldsymbol{O}\boldsymbol{3}^{-}}{P \cdot \boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{A}\boldsymbol{B}\boldsymbol{O}_{3}}$$

 Tabla 10. Data de los cálculos estequiométricos de la masa de los precursores metálicos.

Masas	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂ [•] 6H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ [•] 6H ₂ O	Masa (Total)
Sólido 1	1,414	0,749	0,000	2,778	4,941
Sólido 2	1,415	0,749	0,833	1,945	4,942
Sólido 3	1,415	0,749	1,389	1,390	4,942
Sólido 4	1,415	0,749	1,944	0,834	4,943
Sólido 5	1,416	0,750	2,778	0,000	4,944

65



Anexo 2. Datos de los	s Patrones de Difracción	de las Perovskitas	$Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3.$
-----------------------	--------------------------	--------------------	------------------------------------

No.	Position	FWHM	Área	d-spacing	Height	Rel. Int.
	[°2Theta]	[°2Theta]	[cts °2Th.]	[Å]	[cts]	[%]
1	24,028	0,0698	4,44	3,70380	63,57	34,41
2	28,320	0,1686	4,11	3,15141	36,57	19,80
3	31,437	0,1636	20,15	2,84568	184,74	100,00
4	32,720	0,2520	16,1	2,73699	95,85	51,88
5	35,640	0,0900	0,06	2,51916	1,00	0,54
6	42,826	0,1714	5,7	2,11162	33,26	18,01
7	43,126	0,0100	0,25	2,09763	24,70	13,37
8	43,816	0,2442	12,5	2,06620	51,17	27,70
9	46,916	0,1268	7,58	1,93666	59,80	32,37
10	53,413	0,0757	0,56	1,71540	7,35	3,98
11	55,093	0,1844	2,06	1,66698	11,19	6,06
12	55,686	0,0806	1,26	1,65063	15,60	8,44
13	56,431	0,0648	1,35	1,63061	20,80	11,26
14	24,028	0,0698	4,44	3,70380	63,57	34,41
15	28,320	0,1686	4,11	3,15141	36,57	19,80

Tabla 11. Data DRX para la Perovskita Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_{0.3}Fe_{0.7}O₃. Código: NiCo-RT-2.

\mathbf{A}

No.	Position	FWHM	Área	d-spacing	Height	Rel. Int.
	[² Ineta]	[² Ineta]		[A]	[cts]	[%0]
1	24,056	0,2008	12,49	3,69953	62,19	33,24
2	28,440	0,3069	5,32	3,13839	26,00	13,90
3	31,430	0,1594	19,88	2,84630	187,10	100,00
4	32,720	0,2343	16,65	2,73699	106,60	56,97
5	35,540	0,0900	0,12	2,52602	2,00	1,07
6	42,835	0,1765	5,03	2,11120	28,50	15,23
7	43,340	0,1974	3,92	2,08777	19,87	10,62
8	43,810	0,1258	6,38	2,06644	50,75	27,12
9	46,916	0,1268	7,58	1,93666	59,80	31,96
10	53,320	0,0900	0,36	1,71816	4,00	2,14
11	55,093	0,1844	2,06	1,66698	11,19	5,98
12	55,686	0,0806	1,26	1,65063	15,60	8,34
13	56,374	0,0651	0,84	1,63211	12,96	6,93
14	57,551	0,2844	12,2	1,60151	42,90	22,93
15	58,684	0,0960	1,22	1,57327	12,69	6,78

66





No.	Position [°2Theta]	FWHM [°2Theta]	Área [cts °2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	24,060	0,1462	48,85	3,69889	334,16	35,28
2	27,220	0,0100	0,71	3,27624	105,90	11,18
3	28,139	0,2230	19,93	3,17134	134,01	14,15
4	31,417	0,1423	89,82	2,84747	947,04	100,00
5	32,759	0,1971	70,79	2,73384	538,80	56,89
6	39,480	0,0100	0,60	2,28255	89,55	9,46
7	42,831	0,1582	25,19	2,11141	159,20	16,81
8	43,814	0,0682	15,31	2,06628	224,68	23,72
9	44,420	0,0710	11,77	2,03950	165,73	17,50
10	46,959	0,0133	3,16	1,93499	237,14	25,04
11	53,400	0,0640	5,79	1,71579	90,51	9,56
12	55,040	0,0100	0,64	1,66848	63,83	6,74
13	55,676	0,1102	9,12	1,65093	82,70	8,73
14	56,212	0,3025	24,56	1,63645	81,20	8,57
15	57,567	0,1482	31,30	1,60112	211,20	22,30
$\overline{\mathbf{M}}$	/W.	DC	ICI	tal.	U	a.v

Tahla	13	Data DRX	nara la Perc	wekita Sr	- Ra Ni	$a = C \cap a = O \cap a$	Código: N	JiCo-RT-4
I avia	13.		para la relo	JVSKILA SI	0.7 D $a_{0.31}$ NI	$0.7 C 0_{0.3} C_{3.5}$	Courgo. r	NICO-KI-4.





Anexo 3. Datos de Conversión para RSM de las Perovskitas Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃.

Tiempo	Conversión	Conversión	H ₂ /CO	Selectividad	Selectividad
(min)	CH ₄ (%)	$CO_2(\%)$		H_{2} (%)	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	43,3	58,4	0,799	19,0	28,1
42,5	44,7	59,0	0,803	18,4	27,3
51,0	44,7	59,6	0,810	18,4	27,0
59,5	44,9	59,9	0,803	18,2	27,0
68,0	44,0	58,8	0,826	18,6	26,7
76,5	42,9	57,9	0,839	19,0	26,7
85,0	41,9	56,5	0,856	19,3	26,8
93,5	41,9	56,2	0,873	19,3	26,3
102,0	41,4	54,9	0,871	19,5	26,7
110,5	38,5	51,0	0,868	21,0	28,9
119,0	35,1	49,7	0,871	23,1	30,7
127,5	33,2	40,8	0,942	24,0	31,3
136,0	30,6	35,2	0,960	25,9	34,1
144,5	30,0	33,6	0,960	26,4	34,9
153,0	28,1	32,2	0,965	28,1	36,7
161,5	24,4	25,6	0,987	32,1	42,3
170,0	22,3	22,5	0,984	35,1	47,0
178,5	21,3	19,2	0,979	36,5	51,0
187,0	19,7	17,4	0,983	39,2	55,0
195,5	18,8	13,0	0,995	40,7	60,5
204,0	18,3	11,2	0,986	41,7	64,4
212,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
Promedio:	33,81	41,5	0,903	25,88	36,17

Tabla 14. Data para la Conversiones de Metano, CO2, Selectividad a Syngas y relaciónH2/CO, con la Perovskita Co-RT-1 a 700 °C.





	2 -	-,			
Tiempo	Conversión	Conversión	H ₂ /CO	Selectividad	Selectividad
(min)	CH ₄ (%)	$CO_2(\%)$		$H_{2}(\%)$	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	45,6	66,1	0,694	5,8	10,2
42,5	47,2	67,3	0,704	5,6	9,8
51,0	49,9	69,8	0,713	5,3	9,2
59,5	52,6	72,1	0,739	5,1	8,6
68,0	55,9	78,1	0,819	5,0	7,6
76,5	63,0	85,9	0,855	4,5	6,6
85,0	69,1	91,0	0,871	4,5	6,5
93,5	71,5	92,8	0,890	4,5	6,5
102,0	74,4	94,3	0,888	4,8	7,0
110,5	76,0	95,2	0,880	5,1	7,5
119,0	76,7	95,8	0,875	5,4	8,0
127,5	77,4	96,3	0,878	5,6	8,3
136,0	75,9	96,8	0,854	5,6	8,5
144,5	76,2	97,1	0,857	5,6	8,4
153,0	76,3	97,2	0,852	5,6	8,4
161,5	75,9	97,1	0,836	5,6	8,6
170,0	76,2	97,3	0,835	5,6	8,6
178,5	76,1	97,5	0,836	5,6	8,6
187,0	76,8	96,8	0,842	5,6	8,6
195,5	76,4	96,7	0,837	5,6	8,7
204,0	76,5	96,8	0,833	5,6	8,7
212,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
Promedio:	68,84	89,43	0,828	5,30	8,22

Tabla 15. Data para la Conversiones de Metano, CO₂, Selectividad a *Syngas* y relación H₂/CO, con la Perovskita NiCo-RT-2 a 700 °C.





	2	-,			
Tiempo	Conversión	Conversión	H ₂ /CO	Selectividad	Selectividad
(min)	CH ₄ (%)	$CO_2(\%)$		$H_{2}(\%)$	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	40,6	99,9	0,924	9,1	9,0
42,5	46,6	99,4	0,874	8,0	9,0
51,0	59,8	98,7	0,849	7,1	9,2
59,5	70,0	98,6	0,845	6,1	8,5
68,0	74,9	98,1	0,828	5,8	8,6
76,5	76,7	98,0	0,841	5,8	8,5
85,0	76,8	97,8	0,835	5,8	8,6
93,5	76,8	97,9	0,829	5,8	8,6
102,0	76,7	98,0	0,827	5,8	8,7
110,5	76,8	98,1	0,831	5,8	8,6
119,0	77,5	98,3	0,836	5,8	8,5
127,5	77,4	98,4	0,830	5,7	8,6
136,0	77,3	98,3	0,828	5,7	8,6
144,5	77,3	98,3	0,830	5,7	8,5
153,0	77,1	97,8	0,834	5,8	8,5
161,5	77,1	97,9	0,838	5,8	8,5
170,0	77,1	98,0	0,844	5,8	8,5
178,5	76,9	98,1	0,830	5,8	8,6
187,0	76,8	98,2	0,829	5,8	8,7
195,5	76,5	97,3	0,824	5,8	8,7
204,0	76,6	97,8	0,817	5,8	8,8
212,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
Promedio:	72.55	98.24	0.839	6.12	8.64

Tabla 16. Data para la Conversiones de Metano, CO₂, Selectividad a *Syngas* y relación H₂/CO, con la Perovskita NiCo-RT-3 a 700 °C.





	Tiempo	Conversión	Conversión	H ₂ /CO	Selectividad	Selectividad
	(min)	CH ₄ (%)	$CO_2(\%)$		H_{2} (%)	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	78,6	97,7	0,766	14,5	24,6
	42,5	78,6	97,6	0,757	14,5	24,9
	51,0	78,4	97,9	0,751	14,6	25,2
	59,5	78,5	97,9	0,754	14,6	25,1
	68,0	78,5	97,8	0,786	14,6	24,1
	76,5	78,6	97,5	0,762	14,6	24,9
	85,0	78,7	97,6	0,760	14,6	24,9
	93,5	78,5	98,0	0,779	14,6	24,3
	102,0	78,4	98,1	0,779	14,6	24,3
	110,5	78,3	97,9	0,781	14,6	24,2
	119,0	78,5	98,2	0,785	14,5	24,0
	127,5	78,8	98,5	0,788	14,5	23,8
	136,0	78,6	98,3	0,788	14,5	23,8
	144,5	78,8	97,8	0,799	14,5	23,5
	153,0	79,0	97,4	0,814	14,5	23,1
	161,5	79,1	97,2	0,808	14,5	23,3
	170,0	79,0	97,4	0,811	14,5	23,2
	178,5	78,8	97,0	0,818	14,6	23,1
	187,0	78,7	97,0	0,821	14,6	23,1
	195,5	78,8	96,8	0,827	14,6	22,9
	204,0	78,9	96,5	0,831	14,5	22,8
	212,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	Promedio:	78,68	97,63	0,789	14,55	23,95

Tabla 17. Data para la Conversiones de Metano, CO₂, Selectividad a *Syngas* y relación H₂/CO, con la Perovskita NiCo-RT-4 a 700 °C.





	Tiempo	Conversión	Conversión	H ₂ /CO	Selectividad	Selectividad
	(min)	CH4 (%)	CO ₂ (%)		H_{2} (%)	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	40,8	58,3	0,860	34,8	49,8
	42,5	47,6	63,8	0,826	28,8	44,0
	51,0	51,5	69,2	0,823	26,7	40,9
	59,5	55,5	75,1	0,818	24,8	38,1
	68,0	57,5	77,3	0,819	23,9	36,8
	76,5	57,4	77,1	0,819	24,0	36,9
	85,0	57,4	77,3	0,811	24,1	37,4
	93,5	57,5	76,9	0,805	24,0	37,6
	102,0	57,6	78,0	0,801	23,9	37,5
	110,5	57,6	78,2	0,815	24,0	36,9
	119,0	57,7	78,4	0,804	23,9	37,3
	127,5	57,8	78,6	0,820	23,9	36,5
	136,0	57,6	79,5	0,822	24,0	36,4
	144,5	57,5	79,7	0,810	24,0	36,8
	153,0	57,7	80,3	0,803	24,0	37,1
	161,5	57,8	80,5	0,802	23,9	37,1
	170,0	57,9	80,9	0,807	23,8	36,6
	178,5	57,9	81,5	0,811	23,9	36,4
	187,0	58,0	82,2	0,818	23,8	35,9
	195,5	58,0	82,4	0,832	24,0	35,6
	204,0	58,4	85,7	0,859	23,8	33,7
	212,5	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0
	Promedio:	56,03	77,18	0,818	24,86	37,87

Tabla 18. Data para la Conversiones de Metano, CO₂, Selectividad a *Syngas* y relación H₂/CO, con la Perovskita Ni-RT-5 a 700 °C.




Anexo 4. Datos Promedios del Test Catalítico de las Perovskitas Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃.

Perovskita (Código)	Conversión (CH ₄)	Conversión (CO ₂)	Relación H ₂ /CO	Select. (H ₂)	Select. (CO)	Select. (Syngas)
Co-RT-1	33,81	41,54	0,90	25,88	36,17	62,05
NiCo-RT-2	68,84	89,43	0,83	5,30	8,22	13,52
NiCo-RT-3	72,55	98,24	0,84	6,12	8,64	14,76
NiCo-RT-4	78,68	97,63	0,79	14,55	23,95	38,50
Ni-RT-5	56,03	77,18	0,82	24,86	37,87	62,73

Tabla 19. Datos Promedios obtenidos en la reacción de RSM a 700 °C.

www.bdigital.ula.ve





Referencias Bibliográficas

- [1] Contaminación atmosférica; World Health Organization. Disponible en: <u>https://www.who.int/es/health-topics/air-pollution#tab=tab_1</u> Consultado: 23 de enero, 2023. Hora: 3:09 p.m.
- [2] Plástico, Wikipedia, La enciclopedia libre. Disponible en: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Plástico</u> Consultado: 23 de enero, 2023. Hora 3:16 p.m.
- [3] Pájaro, N., Olivero, J., **2011**, Química Verde: Un nuevo reto (Green Chemistry: A new challenge), Ciencia e Ingeniería Neogranadina, Vol. 21(2), 169-182. Bogotá, Colombia.
- [4] ¿Qué es la catálisis ambiental? 2021. Disponible en: <u>https://organosdepalencia.com/biblioteca/articulo/read/84517-que-es-la-catalisis-</u> <u>ambiental</u> Consultado: 23 de enero, 2023. Hora: 3:32 p.m.
- [5] Gas de síntesis, Wikipedia, La enciclopedia libre. Disponible en: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Gas_de_síntesis#cite_note-1</u> Consultado: 23 de enero, 2023. Hora: 3:47 p.m.
- [6] Del Castillo H., **2000**, Guía: Óxidos mixtos y Perovskitas, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 6-10.
- [7] Catálisis, Wikipedia, La Enciclopedia libre. Disponible en: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Cat%C3%A1lisis</u> Consultado: 23 de enero, 2023. Hora: 4:11 p.m.
- [8] Catálisis heterogénea, Wikipedia, La Enciclopedia libre. Disponible en: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Cat%C3%A1lisis_heterog%C3%A9nea</u> Consultado: 23 de enero, 2023. Hora: 4:25 p.m.
- [9] Efecto invernadero, Wikipedia, La Enciclopedia libre. Disponible en: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_invernadero</u> Consultado: 23 de enero, 2023. Hora: 5:11 p.m.
- [10] Mann, P., Gahagan, L., Gordon, M., 2001, Tectonic setting of the world's giant oil fields, World Oil, Vol. 222(9), 78-84.
- [11] Casas, J., López, F., Javaloyes, E., Peña, A., Pérez, J., Triguero, I., Vives, F., **2008**, Educación medioambiental. Editorial Club Universitario, España, 165.
- [12] Lugo C., 2017, Síntesis de nanopartículas de metales de transición tipo óxidos mixtos, y su aplicación en reacciones catalíticas heterogéneas, Trabajo Especial *Tesis Doctoral*, mención *Estudio de Materiales*, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 1-261.





- [13] Haghighi, M., Sun, Z., Wu, J., Bromly, J., Wee, H., Ng, E., Wang, Y., Zhang, D., 2007, On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31(2), 1983-1990.
- [14] Navrotsky A., Weidner D., 1989, Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, American Geophysics Union, Vol. 45, Washington, DC, xi.
- [15] Hazen, M.R., 1988, Perovskitas, Física del Estado Sólido, ed. I, Ciencia.
- [16] Métodos de síntesis de las nanopartículas. Disponible en: <u>https://nuevastecnologiasymateriales.com/metodos-de-sintesis-de-las-nano-particulas/</u> Consultado 24 de enero, 2023. Hora: 10:17 a.m.
- [17] Jain, S., Adiga, K., Verneker, V., 1981, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. Combustion and Flame, Vol. 40, 71-79.
- [18] Chen, X., Sun, Y., Xiu, Z., Li, X., Zhang, D., 2006, Stoichiometric analysis of biological hydrogen production by fermentative bacteria, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31(4), 539-549.
- [19] Varma, A., Mukasyan, A., Deshpande, K., Pranda, P., Erii, P., 2003, Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties. Materials Research Society Symposium Proceeding, Vol. 800, 113-125.
- [20] García, V., Caldes, M., Joubert, O., Moreno, J., 2008, Reformado en seco del metano sobre catalizadores Ni/BaTi_{1-x}In_xO_{3-d}, Universidad Nacional de Colombia. Revista energética, N° 40, 13-20.
- [21] Lugo, C., 2009, Síntesis y Caracterización de nanopartículas de Cu, Ni, Co y Mn sobre MgO y estudio de la actividad en reacciones catalíticas. Trabajo Especial Tesis *Magister Scientiae*, mención *Estudio de Materiales*, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 1-180.
- [22] Gallego, J., Sierra, G., Daza, C., Molina, R., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C., Mondragon, F., 2010, Reformado de metano en seco utilizando perovskitas La₁₋ _xA_xNiO₃ y LaNi_{1-x}B_xO₃ (A: Ce o Pr y B: Co o Mg) como precursores del catalizador, Revista Facultad de ingeniería, Universidad de Antioquia, N° 52, 9-18.
- [23] Palmira, S., 2016, Catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis mediante reformado seco de metano. Trabajo Especial Tesis Doctoral en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, 1-222.





76

TEG. Síntesis de Perovskitas basadas en Ni y Co...

- [24] Rosal, H., 2016, Síntesis de catalizadores metálicos de níquel soportado, para la reacción de Reformado seco de Metano. Trabajo Especial de Grado *Licenciado en Química*, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, 1-89.
- [25] García, W., 2017, Preparación de catalizadores metálicos soportados, para la reacción de Reformado seco de Metano con CO₂, Trabajo Especial de Grado *Licenciado en Química*, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, 1-100.
- [26] Villarroel, M., Lugo, C., Pérez, M., Rodríguez, P., Imbert, F., Del Castillo, H., Sagredo, V., 2017, Síntesis y caracterización de catalizadores magnéticos de níquel usados en el reformado seco de metano. Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 38(1), 31-52.
- [27] Lugo, C., Pérez, M., Quintero, M., Rondón, J., Pérez, P., D'Angelo, R., Meléndez, H., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F., Del Castillo, H., 2017, Estudio de la reacción de Reformado seco de Metano utilizando óxidos mixtos tipo perovskitas deLa_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O₃, Revista ciencia e ingeniería, Vol. 38(1), 17-30.
- [28] Baldovino, V., Peña, J., Pérez, D., Sandoval, V., 2017, Reformado de metano con CO₂ sobre catalizadores Ni/La₂O₃ obtenidos a partir de la perovskita LaNiO₃, Simposio Colombiano de Catálisis 2017, Repositorio de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 1-19.
- [29] Ojeda, O., 2018, Síntesis mediante autocombustión asistida por microondas de óxidos Ni-Mg-Al promovidos con Pr y su empleo en el reformado seco de metano, Trabajo Especial Tesis *Magister Scientiae* en Ciencias-Química, *Modalidad Investigación*, Estado Sólido y Catálisis Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, 1-91.
- [30] Lugo, C., Pérez, P., Pérez, M., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F., Del Castillo, H., 2019, Estudio de reacciones catalizadas como reformado de metano y reducción catalítica selectiva de NOx sobre perovskitas del tipo La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO₃ obtenidas vía SCS. Parte I. Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 40(2), 137-148.
- [31] Lazarro, M., Saber, M., Sosa, F., Iriarte, M., (16-18 de Marzo 2022), Estudio comparativo entre el Reformado Seco de Metano y la Oxidación Parcial de Metano. XXII Congreso Argentino de Catálisis. https://congresos.unlp.edu.ar/xxiicac2021/wpcontent/uploads/sites/28/2022/03/5539.pdf
- [32] Ortuzar, A., 2022, Reformado seco de metano intensificado sobre espumas cerámicas de Ni: Efecto de la carga de níquel. Trabajo Especial de Grado Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad el País Vasco 1-36
- [33] Skoog, D., Holler, J., Crouch, S., **2008**, Principios de Análisis Instrumental. Sexta edición. Editorial Cengage Learning, 309, 431, 788-792.





- [34] Skoog D., 2001, Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill, 5^{ta} edición. Madrid-España, 316, 193, 457, 596, 759-784.
- [35] Cromatografía de Gases, Wikipedia, La enciclopedia libre. Disponible en: <u>https://es.wikipedia.org/wiki/Cromatografía_de_gases</u> Consultado: 15 de febrero, 2023. Hora: 3:17 p.m.
- [36] Ramos, K., Jiménez, Y., Linares, C., 2015, Síntesis y caracterización de óxidos MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar. Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 35(2), 315-325.
- [37] Neira, A., Gómez, J., Vera, E., **2016**, Synthesis and characterization of a simple La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ perovskite, Revista de Ciencias, Vol. 20(1), 79-94.
- [38] Wade, L., **2004**, Química Orgánica (quinta edición). Madrid-España: Pearson Educación S.A, 500, 505, 1207.
- [39] Hernández, J., Castillo, S., Esparza, H., Téllez, E., Duarte, J., **2006**, Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales. Tecnura, Vol. 9(18), 4-9.
- [40] Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L., Yu, J., 2012, Novel tunable hierarchical Ni-Cohydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. Nanotechnology, Vol. 23(1), 1-9.
- [41] Silva, B., Kulesza, J., De Araújo, D., Kienneman, A., 2015, Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH₄. Materials Research, Vol. 18(4), 732-739.
- [42] Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H., Ebrahimic, M., **2016**, Biopolymerassisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. Ceramics International, Vol. 42(3), 3816-3819.
- [43] Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A., Duong, H., Lu, L., 2016, High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions. Materials and Design, Vol. 93, 232-237.
- [44] Rendón, J., Moreno, L., Valencia, J., **2006**, Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO₃ por el método citrato. Revista colombiana de Física, Vol. 38(2), 906-909.
- [45] Gómez, J., 2010, Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO₃ 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, 156-158.





- [46] Sithole, M., Omondi, B., Ndungu, P., 2017, Synthesis and characterization of Ce0.6Sr0.4Fe0.8Co0.2O3-δ perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs. Journal of Rare Earths, Vol. 35(4), 389-397.
- [47] Briceño, J., Lugo, C., García, E., Rondón, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H., Imbert, F., 2020, 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), 205-216.
- [48] Villaquirán, C., Medina, C., Tirado, L., **2015**, Effect of cobalt-incorporation on the properties of Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ system. Ingeniería y Desarrollo, Vol. 33(2), 281-300.
- [49] Liu, L., Guo, Y., Wang, Y., Guo, H., 2013, Hollow NiO nanotubes synthesized by biotemplates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries. Electrochimica Acta, Vol. 114, 42-47.
- [50] Radev, L., Pavlova, L., Samuneva, B., Kashchieva, E., Mihailova, I., Zaharescu, M., Malic, B., Predoana, L., 2008, Sol-gel synthesis and structure of La₂O₃–CoO–SiO₂ powders, Processing and Application of Ceramics, Vol. 2(2), 103-108.
- [51] Rahdar, A., Aliahmad M., Azizi Y., **2015**, NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization, Journal of Nanostructures, JNS, Vol. 5, 145-151.
- [52] Sultana, S., Mohammad, R., Khan, Z., Umar K., Ahmed A., Shahadat M., 2015, SnO₂-SrO based nanocomposites and their photocatalytic activity for the treatment of organic pollutants, Journal of Molecular Structure, Vol. 1098, 393-399.
- [53] Takeda Y., Kanno R., Sakano M., Yamamoto O., Takano M., Bando Y., Akinaga H., Takita K., Goodenough J.B., **1990**, Crystal chemistry and physical properties of La_{2-x}Sr_xNiO₄ ($0 \le x \le 1.6$), Materials Research Bulletin, Vol. 25(3), 293-306.
- [54] Pérez M., Lugo C., Quintero M., Pérez P., Villarroel M., Rodríguez P., Imbert F., Del Castillo H., 2015, Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O₃ preparados vía combustión en solución (SCS). Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 36(2), 93-104.
- [55] Savinskaya O., Nemudry A., Lyakhov N., **2007**, Synthesis and properties of SrFe_{1-x} M_xO_{3-z} (M = Mo, W) perovskites. Inorganic Materials, Vol. 43(12), 1350-1360.
- [56] Askeland D., Phulé P., 2004, Ciencia e ingeniería de los Materiales. Thomson. México. 131.
- [57] Ruddlesden-Popper Phase, Wikipedia, La enciclopedia libre. Disponible en el URL: <u>https://en.wikipedia.org/wiki/Ruddlesden-Popper_phase</u> Consultado: 20 de noviembre, 2022. Hora 11:53 am.
- [58] Determinación del tamaño de partículas mediante difracción de rayos X. Disponible en:

78

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual





https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/15651/Martinez%20Goyene che%20Lucia.pdf?sequence=1 Consultado 25 de febrero, 2023. Hora: 1:19 p.m.

- [59] García E., Rondón J., Belandria L., Meléndez H., Lugo C., Imbert F., 2010, Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO, Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 31(2), 77-82.
- [60] Sierra G., Gallego J., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Mondragón F., 2009, Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from La_{1-x}A_xNiO_{3-δ} (A= Pr, Ce), Applied Catalysis A: General, Vol. 369, 97-103.
- [61] Lugo C., García E., Rondón J., Meléndez H., Pérez P., Del Castillo H., 2010, Synthesis of mixed oxides of Co, Ni and Cu on MgO by the combustion method with urea and study in the dry reforming reaction of methane with CO₂, Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 31(1), 53-60.
- [62] Bodrov, I., Apel'baum, L., **1967**, Reaction kinetics of methane and carbon dioxide on a nickel surface. Kinetics and Catalysis, Vol. 8, 326.

www.bdigital.ula.ve