

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“USO DE ESTRUCTURAS TIPO PEROVSKITAS COMO PRECURSORES
CATALÍTICOS EN EL REFORMADO DE METANO”**

Tutores:

Dra. Eglé Pietri de García

Dra. Mireya Rincón de Goldwasser

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br Jenny
Isabel De Sousa De Abreu,
para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, Octubre de 2011

Yo Profesora Mireya Rincón de Goldwasser, Investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Eglé Pietri de García investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, la presente el Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“USO DE ESTRUCTURAS TIPO PEROVSKITAS COMO PRECURSORES
CATALÍTICOS EN EL REFORMADO DE METANO”**

Ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mireya Rincón de Goldwasser

(Director)

Dra. Eglé Pietri de García

(Director)

Yo Profesora Mireya Rincón de Goldwasser, Investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Eglé Pietri de García investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“USO DE ESTRUCTURAS TIPO PEROVSKITAS COMO PRECURSORES
CATALÍTICOS EN EL REFORMADO DE METANO”**

Que presenta la Br. Jenny Isabel De Sousa De Abreu, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2011

Egle Pietri de García

(Directora)

Mireya Rincón de Goldwasser

(Directora)

Carmen M. López

(Jurado)

Carmelo Bolívar

(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios todo poderoso que me ha conservado con vida, con salud, que me dio inteligencia, y me ha guiado y cuidado hasta hoy. Gracias DIOS por permitirme llegar hasta este momento tan importante de mi vida.

A mis padres por su cariño, comprensión y apoyo incondicional. Gracias por su esfuerzo, dedicación y por enseñarme que todo es posible. ¡LOS AMO PAPA Y MAMA!

A mi hermana, quien siempre fue mi ejemplo a seguir, por sus buenos consejos, ayuda, apoyo y comprensión. Gracias por ser una buena amiga. A mi hermano, por su cariño y a pesar de las pocas palabras siempre me apoyo.

A mis abuelos, que son maravillosos y me han enseñado lo importante que es luchar en la vida. A mi familia en general, que con su cariño me han dado fuerzas para continuar.

A Jorge De Sousa, por comprenderme, ayudarme, escucharme, animarme en todo momento, por sus consejos y por ser parte de mi vida. Gracias por lo dulce y maravilloso que eres conmigo. Te Amo Muchototote Mi CoChito Pechocho!!

A mi amiga lessica, que siempre será mi Tripocha por su sincera amistad, por compartir conmigo tan agradables momentos, por guiarme, ayudarme y aconsejarme durante toda la carrera. A mi amiga Gaby por estar siempre pendiente de mí y lograr que los años de amistad perduren.

A mis amigos del laboratorio Juan, Monica, Jhoanna, Angiaura, Ciro, Francis, por hacer que cada pedazo de tiempo fuera ameno. No voy a olvidar sus consejos, enseñanzas y ayuda durante el lapso de mi tesis.

A mis tutoras Mireya y Eglé por ser tan brillante e inteligentes, por permitirme ser parte del grupo de trabajo, por todos los conocimientos que me transmitieron y por ayudarme a cumplir mi meta. Son lo máximo profesoras las quiero muchísimo. Siempre las tendré presente.

Gracias a mi jurado Carmen M. López y Carmelo Bolívar por la amistad brindada, las sugerencias y contribuciones que hicieron en este trabajo. Al profesor William Meléndez y Santiago Marrero por sus atenciones, ya que parte de mi logro se hizo posible gracias a ellos.

Gracias a cada uno de los maestros que participaron en mi desarrollo profesional durante mi carrera, sin su ayuda y conocimientos no estaría en donde me encuentro ahora. A mis compañeros de la carrera que estuvieron conmigo y compartieron tantas aventuras, experiencias, desvelos y triunfos.

Un agradecimiento especial por el financiamiento recibido a través del Programa de apoyo a la investigación en el marco de la Ley Orgánica de Ciencia, Tecnología, e Innovación, LOCTI 18

RESUMEN

Se estudio el efecto que causa la modificación del óxido tipo perovskita LaNiO_3 preparada por el método sol-gel técnica de la glicina, con cationes tales como Ce y Rh en diferentes concentraciones para ser utilizados como precursores catalíticos en la reacción de reformado de metano con CO_2 . El estudio se basó principalmente en el comportamiento catalítico y la tendencia a la formación de carbón.

Los sólidos sintetizados se caracterizaron mediante las técnicas fisicoquímicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR), área específica (B.E.T), análisis termogravimétrico (TGA), reducción a temperatura programada (TPR) y análisis químico. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de cuarzo de flujo continuo bajo los siguientes condiciones de reacción $T_r=700^\circ\text{C}$, $V_e= 24\text{L/h.gcat}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $m_{\text{cat}}=100\text{mg}$, $m_{\text{arena}}=100\text{mg}$ y un flujo total 40ml/min .

El método empleado para la síntesis de los precursores catalíticos, permitió la obtención de óxidos tipo perovskitas de diversas composiciones metálicas, con un alto grado de homogeneidad, cristalinidad y pureza.

En el reformado de metano con CO_2 , se demostró que la actividad catalítica no varía linealmente con la cantidad de cerio que se introduce en la estructura LaNiO_3 . Además se pudo comprobar que existe un límite de sustitución del catión La por Ce para que se mantenga la estructura tipo perovskita LaNiO_3 . El límite encontrado en este trabajo fue para valores de $x < 0.5$.

Bajo las condiciones de reacción estudiadas se observó que el catalizador con un contenido de cerio igual a 0.03 mostró un desempeño catalítico mejor acompañado de una baja deposición de carbón. A partir de estos resultados se estudio la incorporación de Rh en diferentes concentraciones en la estructura $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$. Con los catalizadores con Rh se pudo observar un incremento en la actividad catalítica

RESUMEN

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los catalizadores tipo perovskita sintetizados en este trabajo, se preparó un catalizador de referencia Ni/La₂O₃ por el método de impregnación por humedad incipiente, cuyo contenido de níquel era comparable al contenido del óxido tipo perovskita LaNiO₃ (24%). También se utilizó como referencia un catalizador comercial en base de Ni. Todos estos catalizadores se estudiaron bajo las mismas condiciones de reacción. Se observó para el catalizador de referencia 24NiIMP/La₂O₃ una baja actividad catalítica y una mayor tendencia a la formación de carbón, en comparación a la estructura tipo perovskita.

Se demostró que los catalizadores de la serie tipo perovskita La_{0.97}Ce_{0.03}Ni_{1-y}Rh_yO₃ sintetizados en este trabajo fueron más activos en el reformado de metano con CO₂ en comparación a los catalizadores de referencia y comercial. El catalizador con una concentración de Rh igual a y=0.03 mostró los mejores resultados de actividad y selectividad con una baja tendencia a la formación de carbón en el reformado de metano con CO₂.

INDICE

INDICE GENERAL

CAPITULO I

I. INTRODUCCION	1
-----------------------	---

CAPITULO II

II. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	3
II.1. Gas natural.....	3
II.1.1. Origen e historia del gas natural.	3
II.1.2. Composición y característica del gas natural.....	4
II.1.3. Clasificación del gas natural.....	5
II.1.4. Usos del gas natural.	6
II.1.5. Reservas de gas natural en el mundo.....	6
II.1.6. Gas natural en Venezuela.....	8
II.2. Procesos de conversión del metano.	9
II.2.1. Conversión térmica.	10
II.2.2 Conversión directa.	11
II.2.3. Conversión indirecta.	11
II.3. Procesos catalíticos de conversión de metano para producir gas de síntesis.....	12
II.3.1. Reformado de metano con dióxido de carbono.....	13
II.3.2. Reacciones colaterales involucrada en la reacción de reformado de metano.	16
II.3.3. Catalizadores utilizados en el reformado de metano.	20
II.4. Óxidos tipo perovskitas.	21
II.4.1. Estructura cristalina de los óxidos tipo perovskitas.	22

INDICE

II.4.2. Propiedades de los óxidos tipo perovskitas.	23
II.4.3. Aspectos estequiométricos.	24
II.4.4. Principales usos de los óxidos tipo perovskitas.	25
II.4.5. Efectos de los sitios A y B en la actividad catalítica de las perovskitas	26
II.4.6. Síntesis de óxidos tipo perovskitas.	27
II.4.6.1. Método sol-gel.....	28
II.5. Óxidos tipo perovskitas utilizados como catalizadores en la reformado de metano.	29

CAPITULO III

III. OBJETIVOS	37
III.1. Objetivo General	37
III.2. Objetivos Específicos.....	37

CAPITULO IV

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
IV.1. Síntesis de Catalizadores.	39
IV.1.1. Preparación de óxidos tipo perovskita (método de la glicina).	39
IV.1.2. Impregnación por humedad incipiente.....	41
IV.2. Caracterización de los sólidos.	42
IV.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	42
IV.2.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR).	44
IV.2.3. Área específica (B.E.T.).....	45
IV.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR).....	47

INDICE

IV.2.5. Análisis químico.....	48
IV.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	49
IV.3. Ensayos catalíticos.	49
IV.3.1. Equipo de reacción.	49
IV.3.2. Condiciones del análisis por cromatografía de gases.....	51
IV.4. Selección de las condiciones de reacción experimentales.	51
IV.4.1. Determinación de la temperatura óptima de reacción.	51
IV.4.2. Pre-tratamiento de reducción (activación de los catalizadores).....	52
IV.4.3. Arranque y parada del sistema	53

CAPITULO V

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
V.1. Síntesis de los óxidos tipo perovskitas.	54
V.2. Caracterización fisicoquímica de los precursores catalíticos.	54
V.2.1. Espectroscopia de infrarrojo.	55
V.2.2. Análisis químico.....	58
V.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	59
V.2.3.1. DRX de los precursores catalíticos calcinados.	60
V.2.3.2. DRX de los Precursores catalíticos reducidos.....	64
V.2.3.3.DRX de los Precursores catalíticos después de reacción.	67
V.2.3.4. Estimación del diámetro de partícula promedio de los precursores en condición de calcinados y reducidos.	69
V.2.4. Área específica (B.E.T.).....	71
V.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR).....	73

INDICE

V.2.6. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	75
V.2.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA) de los catalizadores frescos.	75
V.2.6.2. Determinación de la cantidad de carbón formado mediante TGA.	77
V.2.7. Ensayos catalíticos.	79
V.2.7.1. Determinación de la temperatura de reacción.	80
V.2.7.2. Estudio catalítico de los catalizadores de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	82
V.2.7.3. Estudio catalítico de los catalizadores de la serie $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$. ..	86
V.2.7.4. Catalizador de referencia y catalizador comercial.	92
CAPITULO VI	
VI. CONCLUSIONES	95
CAPITULO VII	
VII. RECOMENDACIONES	98
CAPITULO VIII	
VIII. BIBLIOGRAFÍA	99
APENDICE	104

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variación en la composición del gas natural de Venezuela.....	5
Tabla 2. Diferentes vías de obtención de gas de síntesis.	13
Tabla 3. Diferencias de energía libre entre el reformado de metano con vapor y el reformado CO_2	15
Tabla 4. Distintos tipos de coque, parámetros críticos para que se formen y efectos que producen.	19
Tabla 5. Reactivos utilizados en la preparación de los precursores catalíticos.	40
Tabla 6. Unidades del equipo del reformado seco de metano.	50
Tabla 7. Condiciones del cromatógrafo para el reformado seco de metano.	51
Tabla 8. Condiciones de reacción para el reformado seco de metano.....	52
Tabla 9. Condiciones para el pre-tratamiento de los sólidos.....	52
Tabla 10. Bandas de infrarrojo experimentales de los óxidos sintetizados.	58
Tabla 11. Análisis Químico: Valores nominales y experimentales.	59
Tabla 12. Ángulos característicos del precursor tipo perovskita LaNiO_3 y del sólido $24\text{NiIMP/La}_2\text{O}_3$	61
Tabla 13. Fases principales y valores de $2\theta^\circ$ característicos de la serie de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	63
Tabla 14. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de calcinados y fases principales asociadas.....	69
Tabla 15. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de reducidos.....	70
Tabla 16. Área específica (B.E.T) para el soporte y los precursores catalíticos calcinados.	71
Tabla 17. Cantidad carbón generado en los catalizadores después de reacción.	79
Tabla 18. Actividades catalíticas de los catalizadores de la serie de óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	83
Tabla 19. Actividades catalíticas de los catalizadores de la serie de óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$	88
Tabla 20. Actividades catalíticas de los catalizadores de la serie de óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ a una Tr: 650°C	91
Tabla 21. Actividad catalítica del catalizador de referencia y catalizador comercial.....	93

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Productos petroquímicos a partir del gas natural.	7
Figura 2. Los diez primeros países en reservas de gas natural.	8
Figura 3. Reservas del gas natural en Venezuela.	9
Figura 4. Rutas de conversión del metano.	10
Figura 5. Estructura de una perovskita ideal.	22
Figura 6. Perovskita distorsionada	23
Figura 7. Métodos de síntesis de los óxidos tipo perovskitas.	27
Figura 8. Formación de complejos a partir de la glicina.	29
Figura 9. Esquema utilizado para la síntesis de los óxidos tipo perovskita.	41
Figura 10. Esquema utilizado para la síntesis de Ni/La ₂ O ₃	42
Figura 11. Representación geométrica de la derivación de la ecuación de Bragg.	43
Figura 12. Diagrama de la unidad de reacción del reformado seco de metano.	50
Figura 13. (a)Esquema de alta frecuencia ν_1 , (vibración de alargamiento) (b)Esquema de baja frecuencia ν_2 , (vibración de deformación)).....	56
Figura 14. Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita LaNiO ₃	57
Figura 15. Difractogramas de los óxidos tipo perovskita calcinados (a) LaNiO ₃ (b)24NiIMP/La ₂ O ₃	60
Figura 16. Difractogramas de los óxidos tipo perovskita calcinados (a)La _{0.99} Ce _{0.01} NiO ₃ (b)La _{0.97} Ce _{0.03} NiO ₃ (c)La _{0.95} Ce _{0.05} NiO ₃ (d)La _{0.9} Ce _{0.1} NiO ₃	62
Figura 17. Difractograma del precursor La _{0.5} Ce _{0.5} NiO ₃ calcinado.	64
Figura 18. Difractograma del precursor catalítico La _{0.97} Ce _{0.03} NiO ₃ reducido.	65
Figura 19. Difractograma del precursor catalítico en condición de reducido (a) La _{0.97} Ce _{0.03} Ni _{0.97} Rh _{0.03} O ₃ (b) La _{0.97} Ce _{0.03} Ni _{0.95} Rh _{0.05} O ₃	66
Figura 20. Difractograma del catalizador comercial reducido.	67
Figura 21. Difractograma del catalizador La _{0.97} Ce _{0.03} Ni _{0.97} Rh _{0.03} O ₃ después de reacción.	68

INDICE

Figura 22. Efecto del contenido de Ce en el área específica de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	72
Figura 23. Perfiles de reducción para los precursores catalíticos $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$; LaNiO_3 y para el sólido NiO (Referencia).	74
Figura 24. Análisis de TGA de los sólidos fresco (a) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$	76
Figura 25. TGA del precursor catalítico LaNiO_3 fresco.	77
Figura 26. Termograna del catalizador $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{NiO}_3$ después de reacción.	78
Figura 27. Variación de la conversión de metano con la temperatura para la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	81
Figura 28. Variación de la conversión de metano con la temperatura para la serie $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$	81
Figura 29. Desempeño catalítico de la serie de óxido tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	82
Figura 30. Desempeño catalítico de los catalizadores de la serie $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$	87
Figura 31. Desempeño catalítico de los catalizadores de la serie $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ a una Tr: 650°C	90
Figura 32. Desempeño catalítico de los catalizadores de referencia y los óxidos tipo perovskita.	94

I. INTRODUCCION

El gas natural ha pasado a ocupar un importante papel en el escenario energético mundial, debido a que posee grandes beneficios económicos al ser empleado en muchas tecnologías y por aportar ventajas medioambientales en su uso respecto a otros combustibles fósiles. Por lo tanto, permite reducir los consumos de combustibles y el impacto ambiental, disminuyendo los efectos sobre el cambio climático y la contaminación.

Esto ha incentivado a los países que poseen grandes reservas a nivel mundial, como es el caso de Venezuela que se posiciona como el octavo país con mayores reservas probadas de gas natural [1], a examinar los diferentes procesos para el aprovechamiento de este recurso. En tal sentido, se han estudiado varias alternativas de conversión que pueden dar como resultado un producto de mayor valor agregado como lo es el gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) el cual, es la materia prima para la utilización en un gran número de procesos como, la producción de fertilizantes, síntesis Fischer-Tropsch para producir combustible diesel, gasolinas sintéticas y plantas de síntesis de metanol.

Hoy en día existen muchos procesos para la conversión de metano, entre los cuales podemos mencionar el reformado de metano con dióxido de carbono y con vapor de agua. La importancia del reformado seco de metano radica en que utilizan dos reactivos que son nocivos al ambiente como lo son el metano y el CO_2 para transformarlos en gas de síntesis. La importancia del reformado con vapor de agua radica en que transforma un gas nocivo para el medio ambiente como lo es el metano,

en una mezcla rica en hidrogeno, con una proporción $H_2/CO= 3$, la más alta de todos los procesos que involucran al metano.

Con el fin de aumentar el rendimiento hacia productos de alto valor agregado y reducir los costos de producción, el estudio del diseño de catalizadores en la reacción de reformado de metano ha tenido un auge muy significativo en los últimos tiempos. En tal sentido, las mezclas de óxidos simples, óxidos de metales de transición, metales nobles y metales de transición soportados sobre una gran variedad de óxidos y más recientemente sobre óxidos tipo perovskitas ABO_3 , se han estudiado para este tipo de reacción.

Los óxidos tipo perovskitas exhiben muchas propiedades que los hacen atractivos para su uso. Su estructura y composición son fáciles de modificar y controlar, confiriéndoles propiedades interesantes desde el punto de vista catalítico al momento de ser utilizados en los procesos del reformado de metano. Además, cuando se trabaja con la metodología sol-gel, se obtienen sólidos con un alto grado de homogeneidad y pureza.

En tal sentido, el objetivo general de este trabajo especial de grado consiste en modificar la estructura de la perovskita tipo $LaNiO_3$ preparada por el método sol-gel, técnica de la glicina, con cationes en las posiciones A y B tales como Ce y Rh y utilizarlos como precursores catalíticos en el reformado seco de metano con la finalidad de generar gas de síntesis.

II. REVISION BIBLIOGRAFICA

II.1. Gas natural.

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos parafínicos (C_nH_{2n+2}), con pequeñas cantidades de nitrógeno y dióxido de carbono, además de pequeñas porciones de compuestos de azufre, procedente de yacimientos de hidrocarburos naturales, cuya producción puede estar asociada o no a la producción del petróleo crudo, condensados u otros fósiles [2].

II.1.1. Origen e historia del gas natural.

El descubrimiento del gas natural data de la antigüedad en el Medio Oriente. En Persia, Grecia o la India, se levantaron templos para prácticas religiosas alrededor de estas "llamas eternas". Sin embargo, estas civilizaciones no reconocieron inmediatamente la importancia de su descubrimiento. Fue en China, alrededor del año 900 a.c, cuando se comprendió la importancia de este producto. Los chinos perforaron el primer pozo de gas natural que se conoce en el año 211 a.c [3].

En Europa no se conoció el gas natural hasta su descubrimiento en Gran Bretaña en el año 1659, aunque su comercialización no fue sino hasta el año 1790. En el año 1821, los habitantes de Fredonia (Estados Unidos) observaron burbujas de gas que se remontaban hasta la superficie en un arroyo. William Hart, considerado como el "padre del gas natural", fue quien excavó el primer pozo norteamericano de gas natural [3].

Durante el siglo XIX el gas natural fue casi exclusivamente utilizado como fuente de energía lumínica. Su consumo permaneció muy localizado por la falta de infraestructuras de transporte que dificultaban el traslado de grandes cantidades de gas natural a través de grandes distancias. En el año 1890, se produjo un importante cambio con la invención de las juntas a prueba de fugas en los gasoductos. No

obstante, las técnicas existentes no permitieron transportar el gas natural a más de 160 kilómetros de distancia por lo que el excedente del producto se quemaba o se dejaba en el mismo lugar. Después de la segunda guerra mundial, el uso del gas natural creció rápidamente como consecuencia del desarrollo de las redes de gasoductos y de los sistemas de almacenamiento [3].

En los primeros tiempos de la exploración del petróleo, el gas natural era frecuentemente considerado como un subproducto sin interés que impedía el trabajo de los obreros forzados a parar de trabajar para dejar escapar el gas natural descubierto en el momento de la perforación. Hoy en día, en particular a partir de las crisis petroleras de los años 70, el gas natural se ha convertido en una importante fuente de energía en el mundo [3].

II.1.2. Composición y característica del gas natural.

El gas natural es un gas incoloro, inodoro, insípido, más ligero que el aire y su temperatura de combustión es elevada, este contiene una mezcla de hidrocarburos ligeros compuesto principalmente de metano, etano, propano, butano y componentes más pesados pentano que varían su composición según el yacimiento del cual proviene, como se muestra en la tabla 1. Otros componentes tales como el dióxido de carbono, helio, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno se encuentran también en el gas natural, pero en menor proporción. La cantidad de metano en el gas natural varía de un 60 a un 90% en volumen, por lo que se le ha considerado como el componente principal del gas natural [2].

La composición química del gas natural es la razón de su amplia aceptación como el más limpio de los combustibles fósiles. En efecto, la mayor relación hidrógeno / carbono en la composición del gas natural, en comparación con la de otros combustibles fósiles, hace que en su combustión se emita menos CO₂ por unidad de energía producida [3].

Tabla 1. Variación en la composición del gas natural de Venezuela [4].

Componente (%VOLUMEN)		Occidente	Guárico	Oriente		Costa Afuera
CH ₄	Metano	73,1	83,5	76,9	75,1	90,5
C ₂ H ₆	Etano	11	0,6	5,8	8	5
C ₃ H ₈	Propano	6,0	0,1	2,5	4,6	2,2
C ₄ H ₁₀	1-Butano	1,1		0,5	0,9	0,4
C ₄ H ₁₀	n-Butano	1,9	0,1	0,6	1,1	0,7
C ₅ H ₁₂	1-Pentano	0,6		0,3	0,3	0,3
C ₅ H ₁₂	n-Pentano	0,5		0,2	0,3	0,2
C ₆ H ₁₄	Hexano	0,5		0,2	0,2	0,2
C ₇ H ₁₆	Heptano	0,4		0,4	0,2	0,2
CO ₂	Dióxido de Carbono	4,4	15,6	12,5	9,2	0,2
N ₂	Nitrógeno	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
TOTAL		100	100	100	100	100

Fuente: La Industria del Gas Natural en Venezuela 1997 (BTU/PC)=Bristish Therma Unit/Pie Cúbico

II.1.3. Clasificación del gas natural.

De acuerdo a los diferentes procesos industriales a los que se somete el gas natural se clasifican en los siguientes: [5]

- ♦ **Gas natural seco o gas residual**, constituido en más de un 90% por metano y etano.
- ♦ **Gas natural húmedo o rico**, constituido por hidrocarburos licuables con un alto contenido de fracciones de propano hasta heptano.
- ♦ **Gas dulce**, es el gas natural con un contenido menor a 0,25 gramos de H₂S por cada 100 pies cúbicos.
- ♦ **Gas agrio**, constituido por un alto contenido de compuestos de azufre, sobre todo sulfuro de hidrógeno.

- ♦ **Gas licuado de petróleo (GLP)**, es una mezcla de propano y butano que se produce del gas asociado o del producto de las refinerías para ser empleado como combustible de calderas y materia prima en la industria petroquímica.
- ♦ **Gas natural licuado (LNG)**, es el producto de la licuefacción del gas natural y se emplea principalmente como materia prima en la fabricación de polímeros y combustible para calderas en refinerías, plantas eléctricas y vehículos automotores.

II.1.4. Usos del gas natural.

El gas natural tiene diversos usos en lo social, industrial, comercial y residencial, así como también para el transporte de pasajeros y la generación eléctrica. Ofrece amplias ventajas en el ahorro energético y en procesos industriales que requieren de ambientes limpios, procesos controlados y combustibles altamente eficientes [6].

Uno de los usos del gas natural que ha tomado mayor importancia recientemente en nuestro país es la generación eléctrica, dada la disminución en el recurso hídrico.

Adicionalmente, el gas natural es utilizado como materia prima en diversos procesos químicos e industriales, puede ser convertido a hidrógeno, etileno y metanol; los materiales básicos para la manufactura de diversos tipos de plásticos y fertilizantes [7]. En la figura 1 se presentan los principales productos que se pueden obtener a partir del gas natural.

II.1.5. Reservas de gas natural en el mundo.

Las reservas mundiales de gas natural, aunque limitadas, son muy importantes y las estimaciones de su dimensión continúan progresando a medida que las nuevas técnicas de exploración, de explotación y de extracción son descubiertas. Las reservas de gas natural son abundantes y ampliamente distribuidas por el mundo y se estima que una cantidad significativa de gas natural queda aún por descubrir [3].

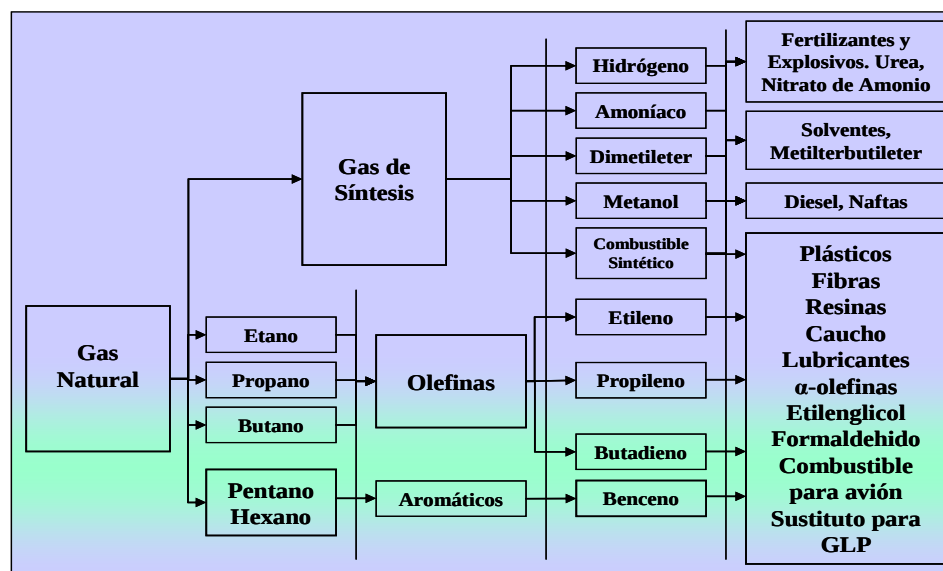


Figura 1. Productos petroquímicos a partir del gas natural [8].

Los mayores yacimientos de gas en el mundo se encuentran en el Oriente Medio y en la antigua Unión Soviética ocupando el 40 y el 35% de las reservas mundiales respectivamente. Esto resulta en una distribución mundial desigual ya que la suma de ambos se aproxima a las tres cuartas partes de las reservas mundiales de gas natural [9].

Las reservas mundiales de gas natural para el año 2009 totalizaron en 6621 Trillones de Pies Cúbicos (TPC), 78 TPC más que en el año 2008, es decir, un incremento del 1.3 %. Los diez primeros países con reservas de gas natural para el año 2010 son: Rusia, Irán, Qatar, Turkmenistan, Arabia Saudita, Estados Unidos, Emiratos Árabes, Venezuela, Nigeria y Argelia; como se muestra en la figura 2. [10]

Latinoamérica, incluyendo México, posee reservas del orden de los 285 TPC, equivalente al 4.3% del total mundial. En orden de magnitud expresado en TPC es: Venezuela (200), Bolivia (25), México (17), Trinidad (15), Argentina (13), Perú (13), Colombia (4), otros (4) [10].

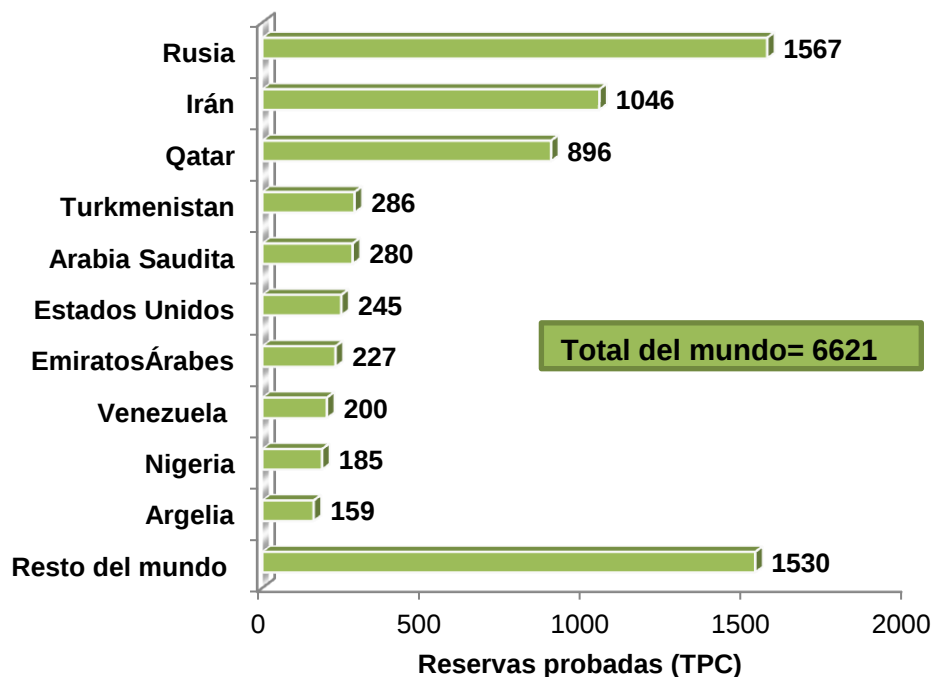


Figura 2. Los diez primeros países en reservas de gas natural [1].

II.1.6. Gas natural en Venezuela.

Venezuela cuenta hoy en día con amplias reservas probadas de gas natural ubicándose como el octavo país del mundo con mayores reservas probadas de gas natural y el primero en América Latina.

Las reservas probadas de gas en Venezuela (figura 3) alcanzan los 151 Billones de Pies Cúbicos (BPC) de gas, y cuenta con un volumen de 40 BPC de reservas posibles y una base de recursos aproximada de 196 BPC, para totalizar un volumen de reservas de 427 BPC. Según el Ente Nacional del Gas (Enagás), adscrito al Ministerio de Energía y Petróleo, Venezuela pasará del octavo al tercer lugar como país con mayores reservas de gas en el mundo y el primero en América Latina [9].



Figura 3. Reservas del gas natural en Venezuela [11].

El 50% de las reservas se encuentra la plataforma continental costa afuera. Las mayores reservas de gas de Venezuela están ubicadas al norte y noroeste del territorio nacional, en las costas de la plataforma continental caribeña y atlántica, abarcando una extensión de más de 500 mil kilómetros cuadrados [9].

El 71% de las reservas probadas de gas natural se encuentran en la zona oriental de nuestro país, el 24% en la zona occidental, el 2.5% en el norte de la Península de Paria, el 2.4% en la Plataforma Deltana y el 0.14% en la zona sur. El 90.8% de estas reservas probadas de gas natural corresponden a gas asociado al petróleo y sólo el 9.2% al gas no asociado [9].

II.2. Procesos de conversión del metano.

En la actualidad existen muchos procesos que transforman hidrocarburos livianos en hidrocarburos de mayor valor agregado que puedan ser utilizados como materia prima o como reactivos en la elaboración de productos útiles al hombre. Tal es

el caso de los procesos de conversión del metano para producir aldehídos, alcoholes, hidrocarburos mayores de C_1 , hidrógeno, gas de síntesis, etc [12].

Existen dos rutas convencionales para la conversión del metano a hidrocarburos superiores, estas son la conversión no catalítica (térmica) y la conversión catalítica (directa e indirecta), como se muestra en la figura 4.

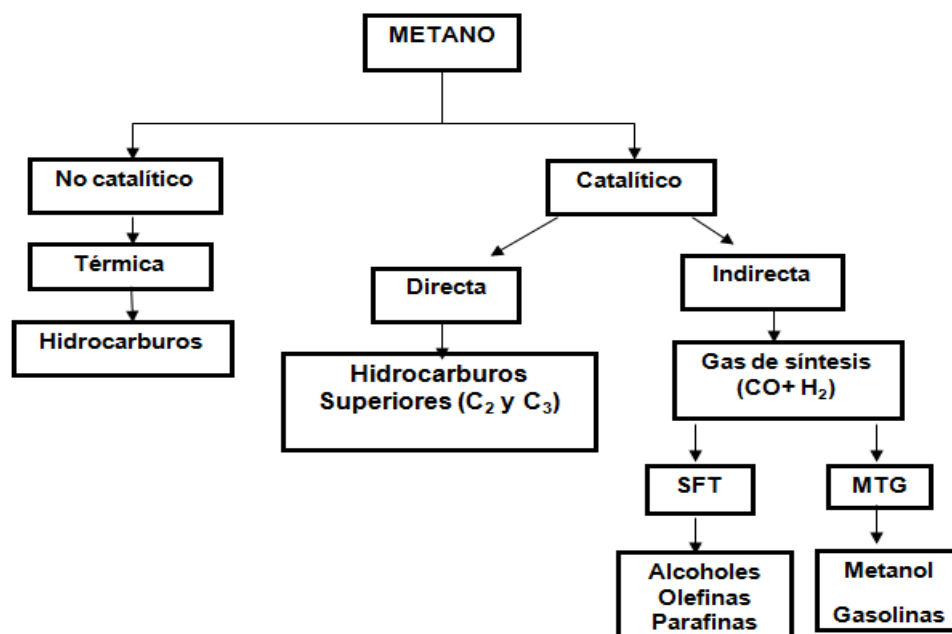


Figura 4. Rutas de conversión del metano.

II.2.1. Conversión térmica.

Los primeros intentos de convertir el gas natural a hidrocarburos superiores surgió en el año 1905. La reacción principal que rige este proceso es la siguiente:



Este proceso se lleva a cabo sin la adición de un co-reactivo y sólo por la acción del calor. Como se puede apreciar en la reacción (1) se obtiene hidrogeno pero con un costo energético muy elevado ($T > 1600^\circ\text{C}$).

Por medio de esta reacción se obtienen buenos resultados sin embargo, las altas temperaturas requeridas y la formación de carbón o coque, (producto termodinámicamente más favorecido pero no deseado), hace que este proceso sea poco eficaz a nivel industrial [13].

II.2.2 Conversión directa.

Se caracteriza porque la conversión de los reactivos a productos se realiza en un solo paso de reacción, evitando el costo que implica el paso de formación de gas de síntesis, el cual no es mas que una mezcla de gases compuesta por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). El proceso de conversión directa debería en principio, tener mayores ventajas que los procesos de conversión indirecta ya que implica un solo paso de reacción, sin embargo, sus conversiones a productos de mayor valor agregado son bajas [12]. Entre los procesos de conversión directa del metano más estudiados se pueden mencionar los siguientes [14]:

- Oxidación sobre óxidos metálicos utilizando N₂O como co-reactivo.
- Conversión directa del metano con oxígeno.
- Conversión directa vía acoplamiento alcano-alqueno.
- Conversión directa vía clorometano.

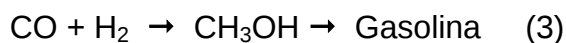
II.2.3. Conversión indirecta.

En la conversión indirecta el metano se transforma inicialmente en gas de síntesis, el cual puede estar formado por diversas proporciones de monóxido de carbono e hidrógeno que luego es transformado en productos de mayor valor agregado [15]. Dos tipos de productos líquidos básicos se pueden manufacturar a partir del gas de síntesis: hidrocarburos vía síntesis Fischer-Tropsch y oxigenados tales como metanol el cual es posteriormente convertido a gasolina vía (MTG) y dimetileter (DME).

La SFT (síntesis Fischer-Tropsch) se utiliza con la finalidad de obtener alcoholes, olefinas y parafinas y en ella se hace uso de catalizadores de metales de transición del grupo VIII soportados.



El proceso MTG (metanol a gasolina) consiste en obtener inicialmente metanol, utilizando catalizadores soportados como por ejemplo Ce/ZnO y posteriormente utilizando Zeolitas del tipo ZSM-5 para obtener la gasolina. Se puede apreciar en las ecuaciones (3) una simplificación de este proceso [16]:



II.3. Procesos catalíticos de conversión de metano para producir gas de síntesis.

El gas de síntesis se puede obtener principalmente mediante el reformado de metano con vapor de agua, reformado de metano con dióxido de carbono y mediante la oxidación parcial catalítica del metano. Otros tipos de procesos nacen de la combinación de estos procesos, para suministrar el calor requerido por las reacciones endotérmicas. A estas combinaciones de reacciones se le denomina reformado autotérmico de metano y reformado combinado de metano.

Los productos obtenidos (CO , H_2 , CO_2 y H_2O) en cada una de ellas son estables bajo las condiciones de reacción. Como puede observarse las reacciones de reformado de metano con vapor de agua (4), reformado seco (5), reformado autotérmico (7) y el combinado (8) son altamente endotérmicas, mientras que la reacción de oxidación parcial de metano es ligeramente exotérmica (6).

Tabla 2. Diferentes vías de obtención de gas de síntesis [17].

Proceso	Reacción	ΔH°_{298}
Reformado con vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206 kJ/mol (4)
Reformado seco	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247 kJ/mol (5)
Oxidación parcial catalítica	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36 kJ/mol (6)
Reformado autotérmico	$2\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	170 kJ/mol (7)
Reformado combinado	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO} + 4\text{H}_2$	211 kJ/mol (8)

Debido a que en este trabajo especial de grado se estudió el proceso de reformado de metano con dióxido de carbono, nos concentraremos en discutir este método a continuación:

II.3.1. Reformado de metano con dióxido de carbono.

El reformado seco es un proceso mediante el cual el metano reacciona con el dióxido de carbono en presencia de un catalizador, para generar gas de síntesis en una relación de $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ [18]. Esta reacción fue estudiada por primera vez por Fischer y Tropsch en 1928 [19].

Debido al valor de la relación H_2/CO obtenidos en el reformado seco de metano, este proceso es el ideal cuando se trata de utilizar el gas de síntesis producido en una reacción como materia prima para la síntesis de combustibles líquidos. Además, este proceso de reformado de metano se considera costoso porque, al ser un proceso endotérmico, consume una gran cantidad de energía.

Una desventaja del reformado seco de metano es la importante producción de subproductos, por lo general de coque, que posteriormente se depositan en la superficie del catalizador, disminuyendo su actividad en la reacción. La deposición de

coque en la superficie del catalizador contribuye a la reducción de su vida útil. La menor proporción de H_2/CO producido es materia prima preferible para las reacciones de oxosíntesis y producción de olefinas. El principal reto para la aplicación industrial del reformado de metano con CO_2 está relacionado con el desarrollo de materiales catalíticos activos, pero con una tasa muy baja de formación de coque [18].

La transformación del gas natural cuyo producto mayoritario es el metano CH_4 y del dióxido de carbono (CO_2) en compuestos de mayor valor agregado, representa en la actualidad una alternativa química y tecnológica de extraordinaria repercusión a nivel industrial y ambiental, por las siguientes razones: [20]

- ✓ Dado que el metano y el dióxido de carbono son relativamente económicos por su abundancia natural, los mismos se pueden utilizar como materia prima para la obtención de productos de mayor valor agregado y que sustituyan aquellos generados a partir del petróleo.
- ✓ Desde el punto de vista industrial, la baja relación H_2/CO favorece las reacciones de oxosíntesis y producción de olefinas.
- ✓ Desde el punto de vista del consumo de materia prima, el dióxido de carbono como único co-reactivo en el reformado de metano, constituye una fuente abundante y de bajo costo que no requiere de muchos gastos en tratamientos para su obtención, en contraposición con el reformado de metano con vapor de agua, en cuyo proceso se requiere un tratamiento térmico asociado con un gasto de energía para convertir el agua líquida en vapor.
- ✓ Desde el punto de vista termodinámico, cuando se comparan los valores de energía libre ΔG° a diferentes temperaturas de operación para los procesos de reformado de metano con CO_2 y con vapor de agua, se puede ver que la primera está termodinámicamente más favorecida a temperaturas superiores a $700^\circ C$,

debido a que la energía libre es mucho más negativa, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Diferencias de energía libre entre el reformado de metano con vapor y el reformado CO_2 [20].

Temperatura (°C)	Energía libre ΔG° (KJ/mol)	
	Reformado de metano con vapor de agua	Reformado de metano con CO_2
500	35,0	41,1
600	11,0	12,8
700	-13,1	-15,5
800	-37,3	-43,8
1000	-86,0	-100,4

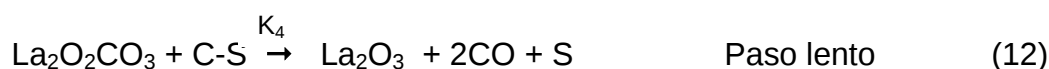
- ✓ Una de las ventajas más importantes que se observa en el reformado de metano con CO_2 , se encuentra relacionada con el factor ecológico y ambiental, ya que contribuye a la disminución de las concentraciones de metano y dióxido de carbono en la atmósfera. Se ha determinado que estos gases contribuyen al calentamiento progresivo de la tierra, a través del llamado “efecto invernadero”.

En la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono el mecanismo de reacción depende de múltiples factores tales como temperatura, velocidad espacial, presiones parciales de reactivos y catalizadores utilizados. Es así que los estudios cinéticos sobre esta reacción, están sujetos a las estrictas condiciones experimentales. El mecanismo de reacción más aceptado para el reformado catalítico del metano con CO_2 , comprende tres etapas: [21]

1. Deshidrogenación del metano para obtener especies CH_x adsorbidas y $(4-x)/2\text{H}_2$.
2. Adsorción disociativa del CO_2 para generar especies activas de oxígeno adsorbidas y CO .
3. Reacción de las especies adsorbidas para obtener CO y H_2 .

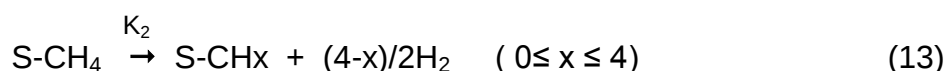
La adsorción y activación del CO₂ se favorece con soportes de características básicas dado su carácter ácido de Lewis. Así, el soporte se convierte en una fuente de especies de oxígeno activo de alta reactividad que inhiben la formación de carbón sobre la superficie.

J.F. Múnera y col. [22], han estudiado la ruta sintética del reformado de metano con CO₂ utilizando como catalizador Rh/La₂O₃ y han propuesto el siguiente mecanismo:



En este mecanismo el metano se adsorbe reversiblemente sobre la especie metálica S (sitio activo) para formar S-CH₄ (reacción 9). El craqueo térmico de la especie S-CH₄ va acompañado de la liberación de hidrógeno y la adsorción de carbón en la superficie metálica (reacción 10). El CO₂ reacciona rápidamente con el soporte La₂O₃ para producir dioxomonocarbonato de lantano (reacción 11), el cual reacciona lentamente con el carbón adsorbido sobre la superficie metálica para producir CO y regenerar los sitios metálicos activos del catalizador. Se estima que esta reacción ocurre probablemente en la interfase entre el metal y el soporte.

La reacción 10 puede ser sustituida por una serie de pasos elementales, que pueden ser definidos como:



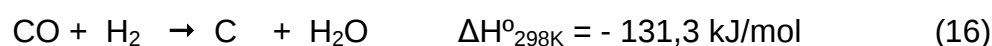
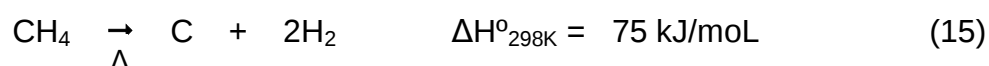
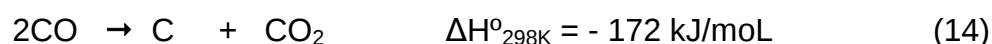
II.3.2. Reacciones colaterales involucrada en la reacción de reformado de metano.

En el reformado de metano para producir gas de síntesis, ocurren simultáneamente una serie de reacciones colaterales en mayor o menor grado, cuya

extensión dependen principalmente de las condiciones de temperatura, naturaleza del catalizador empleado en la reacción, etc. A continuación presentamos algunas de las reacciones colaterales más frecuentes durante el reformado de metano.

A- Reacción de formación de carbón.

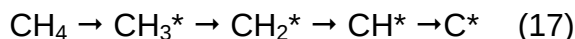
Uno de los principales problemas en el proceso de reformado de metano es el potencial termodinámico ($\Delta G^0 < 0$) que posee la reacción de formación de coque [18]. Normalmente, cuando los hidrocarburos son expuestos a altas temperaturas, suele ocurrir la formación de depósitos de carbón superficial sobre el catalizador [23]. En el proceso de reformado de metano, la deposición de carbón tiene lugar de tres maneras diferentes: la reacción de desproporción del CO, llamada reacción de Boudouard (reacción 14), descomposición directa del metano (reacción 15) y la reacción de reducción del CO (reacción 16) [24].



Estudios realizados muestran que la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador depende de la temperatura de operación. Se ha observado que a medida que aumenta la temperatura, la descomposición directa del metano es la principal ruta de formación de coque. Esto es debido a que aún cuando la molécula de metano es estable, sufre craqueo en fase homogénea, acción que se acentúa por efecto de las altas temperaturas. La reacción de Boudouard (reacción 14), está favorecida sólo a bajas temperaturas [25].

Un mecanismo para la formación de carbón vía metano fue propuesto por **Ceyer y col.** [26], utilizando catalizadores de níquel. En este mecanismo, una molécula de

metano se adsorbe disociativamente sobre la superficie del níquel para producir subsecuentemente especies adsorbidas del tipo CH_3^* , CH_2^* , CH^* y C^* , según:



Generalmente en la producción de carbón se necesitan aproximadamente 9 sitios activos cercanos. Las acumulaciones significativas de carbón pueden originarse con el tiempo, ocasionando el bloqueo de los sitios activos del catalizador, decreciendo así la actividad, y a largo plazo, el tiempo de vida útil del catalizador [27].

La formación de depósitos de carbón es particularmente indeseable en esta reacción, porque los depósitos tienen la forma de filamentos de carbono, que tienen alta resistencia mecánica y la partícula del catalizador se destruye.

Los tipos de carbón más comunes son [28]:

- ♦ En forma de fibras de carbono, formado a temperaturas superiores a 723 K.
- ♦ Carbón polimérico, formado por polimerización a temperaturas menores de 773 K.
- ♦ Carbón pirolítico, a temperaturas superiores a 873 K por craqueo de hidrocarburos.

De acuerdo con algunos autores [29], las diferencias de estructura del carbón que se forma se asocia con diferencias en la estructura y tipo de catalizador usado y también con el hidrocarburo alimentado. En la tabla 4 podemos ver los parámetros críticos que conducen a la formación de distintos tipos de carbón y los efectos que producen.

Los catalizadores basados en metales nobles como Au, Pt y Ru son menos sensibles a la coquificación en comparación a los catalizadores de níquel. Sin embargo, dado que los metales nobles son costosos y de limitada disponibilidad, hace que el desarrollo de catalizadores en base a níquel sea un desafío a la comunidad científica catalítica [18].

Tabla 4. Distintos tipos de coque, parámetros críticos para que se formen y efectos que producen [30].

Tipo de carbón	Efectos	Parámetros críticos para que se formen
Carbón polimérico	Recubrimiento de la superficie del metal.	Baja relación agua/carbono, ausencia de H ₂ , baja temperatura, presencia de hidrocarburos aromáticos
Fibras de carbón	Fractura de las partículas de catalizador	Baja relación agua/carbono, alta temperatura, presencia de olefinas y aromáticos
Carbón pirolítico	Encapsulado de las partículas de catalizador	Alta temperatura, presencia de olefinas

El reformado de metano viene acompañado de varias reacciones colaterales, como se presentan a continuación [31]:

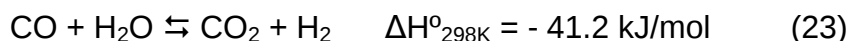


Estas reacciones pueden afectar la conversión, selectividad y rendimiento en la producción de gas de síntesis.

B- Reacción de desplazamiento de gas de agua.

La reacción (23) de desplazamiento de gas de agua es una reacción reversible en la que el CO producido en la reacción del metano, es capaz de reaccionar con vapor de agua para producir CO₂ e H₂. El equilibrio se desplaza hacia la formación de CO₂ o hacia vapor de agua, dependiendo de la temperatura y del catalizador empleado. La

mayoría de los autores explican que la formación de CO₂ se ve favorecida a bajas temperaturas, aproximadamente 300°C, mientras que la producción de vapor de agua es más factible a altas temperaturas [32].



II.3.3. Catalizadores utilizados en el reformado de metano.

Existen varios tipos de catalizadores que pueden ser usados para mejorar la reacción de reformado de metano. Las propiedades importantes de los catalizadores utilizados son la actividad hacia el reformado de metano, y su resistencia a la formación de carbono. El catalizador debe poseer una alta estabilidad térmica para mantener la actividad catalítica en las condiciones del proceso de reformado [18].

Rostrup-Nielsen y col. [33], clasificaron los metales comúnmente usados en el reformado de metano con H₂O y CO₂ en función de la actividad específica, obteniendo las siguientes clasificaciones:

Reformado de vapor: Ru ≈ Rh > Ni > Ir > Pt ≈ Pd >> Co ≈ Fe

Reformado Seco: Ru > Rh, Ni, Ir > Pt > Pd

De los catalizadores de metales del grupo VIII, los sistemas que se basan en níquel presentan una alta actividad catalítica además de un bajo costo. Sin embargo, el mayor problema para la aplicación de estos catalizadores a nivel industrial es la formación de coque lo que conlleva a la rápida desactivación de los mismos [34, 35].

De acuerdo con varios estudios realizados [34], el tipo de soporte y la presencia de modificadores afectan la tendencia a la coquización en los catalizadores. Un soporte adecuado es aquel que no pierde sus propiedades a elevadas temperaturas, posee una alta dispersión del metal (el tamaño de las partículas es muy pequeño) y a su vez debe evitar la sinterización del metal.

Varios óxidos metálicos se pueden utilizar como soportes en los procesos de reformado de metano. Sin embargo, el más utilizado es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, un material relativamente barato, con buena estabilidad térmica [18]. Sin embargo, otros soportes tales como: MgO , TiO_2 , SiO_3 y La_2O_3 también han sido estudiados. También se utilizan óxidos mixtos tales como $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, óxidos tipo perovskita de la forma LaBO_3 donde $\text{B}=\text{Co}$, Ni , Fe ó Cr y de la forma La_2NiO_4 , los cuales pueden ser utilizados tanto como precursores catalíticos ó como soportes [34].

Lobo y col. [36], encontraron que la velocidad de formación de carbón es mucho más baja sobre los metales nobles que sobre níquel, lo cual es atribuido a una disolución menor del carbón sobre esos metales. Vernon y col. [37], utilizaron catalizadores de metales nobles soportados, reportando bajos contenidos de carbón depositado.

En este trabajo especial de grado se empleara los óxidos tipo perovskitas como precursores catalíticos, por lo que se procederá a describirlos con más detalle a continuación.

II.4. Óxidos tipo perovskitas.

En el año 1839 Gustav Rose descubrió el titanato de calcio CaTiO_3 en una muestra proveniente de las Montañas Urales (Rusia), la cual denominó como Perovskita en honor al mineralogista Count Lev Aleksevich von Perovski [38].

Los óxidos mixtos tipo perovskita son importantes materiales catalíticos no sólo por la aplicación práctica como sustitutos de catalizadores de metales preciosos, sino también por estudios básicos que apuntan a elucidar las relaciones entre la estructura, composición y propiedades catalíticas. Las propiedades catalíticas de los óxidos tipo perovskita de fórmula general ABO_3 están determinadas por la naturaleza de los cationes A y B y el estado de valencia del metal en posición B. Este estado de valencia puede ser alterado por lo menos en parte, escogiendo un ion A apropiado. Asimismo,

reemplazando parte de A o B por A' y B', respectivamente, es posible crear o suprimir vacancias de oxígeno en el catalizador, dando lugar todo esto a interesantes propiedades catalíticas. [39, 40]

Los óxidos tipo perovskitas poseen algunas propiedades del estado sólido que son relativamente fácil de controlar y modificar mediante cambios en la composición química, otorgándoles propiedades muy útiles al momento de ser utilizados como catalizador en diferentes reacciones tales como: reformado, oxidación parcial, hidrogenación y deshidrogenación.

II.4.1. Estructura cristalina de los óxidos tipo perovskitas.

La estructura ideal de las perovskitas es cubica de formula ABX_3 , como se describe en la figura 5. El origen se suele centrar en el catión B, por lo que este catión tiene coordinación octaédrica y es el más pequeño; los iones X ocupan el punto medio de las aristas del cubo. El catión A, que es el más grande, está situado en el centro del cubo y por lo tanto su número de coordinación es dodecaédrica. Cada átomo X está rodeado de dos cationes A y cuatro cationes B. Las posiciones A pueden ser ocupadas por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras. Las posiciones B están ocupadas generalmente por un metal de transición y las posiciones X puede ser oxígeno, fluor y en pocos casos cloro, bromo, yodo, azufre o hidrógeno [41].

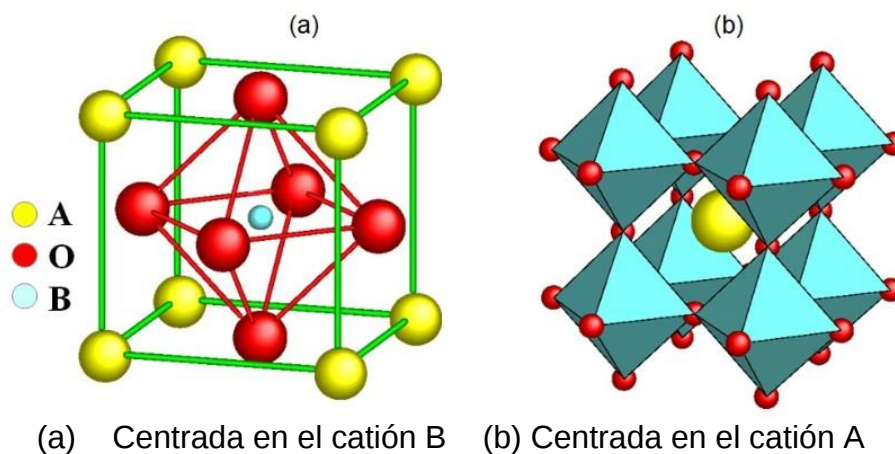


Figura 5. Estructura de una perovskita ideal [42].

Una de las primeras herramientas usadas para predecir las distorsiones de la estructura tipo perovskita es el factor de tolerancia de Goldschmidt [43], que determina el tamaño óptimo del catión A basado completamente en consideraciones geométricas y en los tamaños de los aniones y cationes B (ec. 24).

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2(r_B + r_X)}} \quad (24)$$

En la ecuación de Goldschmidt, r_A , r_B y r_X representan los radios iónicos de los elementos A, B y X respectivamente. La red octaédrica de la estructura tipo perovskita crea una cavidad del tamaño iónico para el catión A, obteniéndose la estructura cúbica ideal ($t = 1$). Teóricamente, si un catión A es demasiado pequeño causará que la cavidad colapse al tratar de maximizar el contacto catión-anión, mientras que un catión A demasiado grande causará que la red se distorsione para permitir que ésta se expanda. Estas distorsiones retienen la estructura tipo perovskita cuando el factor de tolerancia tiene un valor entre $0.75 < t < 1$ [44], dando lugar a otras simetrías como ortorrómbicas y romboédricas y algunas veces tetragonal, monoclinica y triclinica.

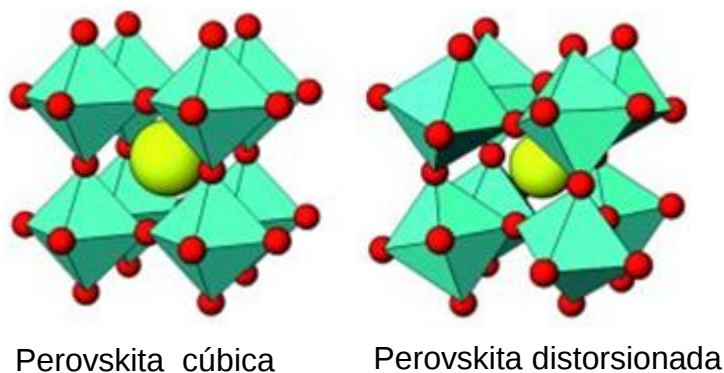


Figura 6. Perovskita distorsionada [45].

II.4.2. Propiedades de los óxidos tipo perovskitas.

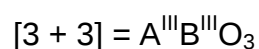
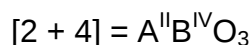
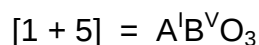
Los óxidos tipo perovskitas exhiben muchas propiedades que los hacen atractivos para su uso y les permiten ser utilizados en diversos procesos. Entre las propiedades podemos mencionar las siguientes [46]:

- ✓ Aproximadamente el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica, son estables cuando presentan esta estructura.
- ✓ Posibilidad de sintetizar otras perovskitas con más de dos componentes, mediante la sustitución parcial de uno o ambos de sus cationes por otros de radio iónico similar.
- ✓ Poseen propiedades dieléctricas, de ferromagnetismo, fluorescencia y superconductividad.
- ✓ Tienen alta resistencia térmica, por lo que pueden ser calcinados a elevadas temperaturas sin perder sus propiedades. Además, poseen alta resistencia mecánica.
- ✓ Se utilizan como precursores para obtener catalizadores de metales soportados. Reducciones de estos sólidos se llevan a cabo con la finalidad de producir una alta dispersión del metal en posición B sobre un soporte constituido por el óxido del metal en posición A.

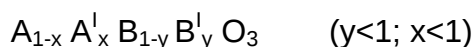
II.4.3. Aspectos estequiométricos.

Con la finalidad de satisfacer requerimientos estequiométricos, las perovskitas deben cumplir con el principio de electroneutralidad es decir, la sumatoria de los estados de oxidación de los cationes metálicos dentro de la estructura perovskítica debe ser igual a la aniónica [32].

Para sistemas de óxidos ABO_3 puede establecerse la siguiente clasificación basado en el cumplimiento del principio de neutralidad:



Esta clasificación permite cubrir una gran variedad de compuestos con solo realizar una sustitución parcial de los cationes (A o B) por otros cationes de radio similar (A^I o B^I), como puede verse en la siguiente fórmula:



Estas estructuras permiten inferir que se pueden sintetizar perovskitas con más de dos componentes metálicos mediante la sustitución parcial de algunos de sus cationes por otro de radio similar [32].

El radio iónico de los cationes A y B juega un papel muy importante en la sustitución de los mismos, ya que al sustituirlos por A^I o B^I se requiere que el tamaño de los elementos sustitutos sean muy similares al de los cationes originales para así conferirle estabilidad a la estructura resultante. Por ejemplo: $AB_{1-x}B'_xO_3$ (donde B y B' son metales de transición diferentes) ó $A_{1-x}A'_xBO_3$ (siendo A un, metal de la serie lantánidos y A' un metal alcalino o alcalino terreo de radio iónico similar) [32].

II.4.4. Principales usos de los óxidos tipo perovskitas.

De acuerdo con las propiedades mencionadas anteriormente estos óxidos pueden ser utilizados en: [41]

- ♦ Se pueden utilizar en medidores de campo magnético, cabezales para lectura de discos magnéticos o micrófonos magneto resistivos.
- ♦ En la fabricación de electrodos (cátodos o ánodos) de celdas de combustibles de electrolitos sólidos y de sensores de oxígeno.
- ♦ Como catalizadores se han utilizado en diferentes reacciones catalíticas, tales como: oxidación de CO, oxidación de hidrocarburos y compuestos oxigenados, reducción de NO, hidrogenación e hidrogenólisis de hidrocarburos, hidrogenación de CO y CO₂, reducción de SO₂, reformadoseca de CH₄, electrocatálisis y fotocátalisis, etc.

II.4.5. Efectos de los sitios A y B en la actividad catalítica de las perovskitas

La actividad catalítica que presentan los óxidos tipo perovskita, puede atribuirse fundamentalmente a los defectos estructurales que estos materiales poseen. Estos defectos son ocasionados por la presencia de vacancias iónicas dentro de la estructura y estos pueden ser originados por:

Deficiencias catiónicas en los sitios A y/o B: Puede producirse por la sustitución parcial del catión A y/o B en el interior de la estructura, lo que origina sólidos con estados de oxidación variable y estable. Este tipo de deficiencia produce defectos estructurales de interés en catálisis heterogénea y pueden relacionarse con la actividad catalítica del sólido [47].

Deficiencia aniónica ó pérdidas de átomos de oxígeno: es el defecto más comúnmente encontrado en las perovskitas. Los iones B pueden perder uno o más ligandos de oxígeno, que pueden adquirir cierta movilidad dentro de la red cristalina del sólido. Esta pérdida puede ocasionar cambios electrónicos que conforman orbitales coordinativamente insaturados o sitios geométrica y electrónicamente disponibles para la quimisorción de reactivos en forma gaseosa y para la transferencia de cargas, generada por cambios de estados de oxidación de las especies catiónicas participantes [48].

Misono y col. [49], aseguran que los iones en la posición A son catalíticamente inactivos y la actividad catalítica se debe a los iones ubicados en la posición B de la estructura. Se considera que el ion lantánido en el sitio A de una estructura tipo perovskita es el responsable de la resistencia térmica que poseen estos materiales. Sin embargo, en otras investigaciones [50], se ha reportado que la sustitución en el sitio A influye de manera directa e indirecta en la actividad catalítica, además, se presume que los iones ubicados en esta posición son los responsables de la selectividad.

II.4.6. Síntesis de óxidos tipo perovskitas.

En la actualidad existen una gran variedad de métodos para la síntesis de materiales sólidos, algunos de ellos muy conocidos. Todos ellos pueden ser aplicados para la preparación de materiales cerámicos, entre los cuales se encuentran los óxidos tipo perovskita. Cada método de síntesis posee sus respectivas ventajas y desventajas.

Las diversas rutas de preparación de las perovskitas juegan un papel muy importante en las propiedades químicas y físicas del producto resultante, ya que controlan, no sólo la estructura final, sino la morfología, el tamaño de partícula y el área específica del material final obtenido. Los métodos de síntesis más comunes para la obtención de óxidos tipo perovskitas se muestran en la figura 7.

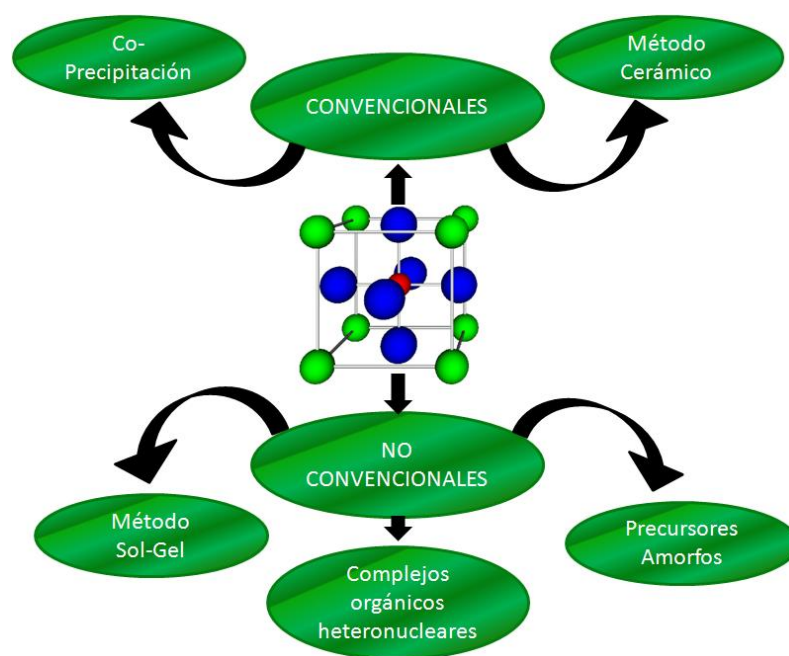


Figura 7. Métodos de síntesis de los óxidos tipo perovskitas.

Por ser el método sol-gel la técnica que se empleó en la síntesis de los óxidos tipo perovskitas en este trabajo especial de grado, se procederá a describirlo brevemente a continuación:

II.4.6.1. Método sol-gel.

El método sol-gel se podría definir como aquel método en donde a partir de un material coloidal denominado sol, se puede formar un material polimérico o gel, el cual da lugar a materiales perovskíticos [51].

En la síntesis del gel los cationes metálicos están molecularmente mezclados y espacialmente fijos en el gel, reduciendo de esta manera tanto las distancias de difusión durante la termólisis como la temperatura para la formación del óxido. El reciente auge del método sol-Gel en la preparación de catalizadores se debe a las múltiples ventajas que ofrece con relación a los sólidos sintetizados por métodos convencionales. Entre éstas tenemos las siguientes: [52]

- ◆ Composición homogénea y elevada pureza del sólido tanto a nivel macroscópico como microscópico.
- ◆ Resistencia a altas temperaturas.
- ◆ Áreas específicas sensiblemente superiores a las obtenidas por métodos convencionales.
- ◆ Amplia variedad de precursores.
- ◆ Efectividad para sintetizar óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría.

Dentro de la metodología sol-gel existen diferentes procesos para la preparación de sólidos entre las cuales se destacan, 3 técnicas de preparación que dependen de la naturaleza del precursor o el ligando utilizado. Éstas son:

- ◆ Técnica de los alcóxidos
- ◆ Técnica de gel carboxilato
- ◆ Técnica de auto-combustión

Debido a que en nuestro grupo de investigación [52] se han obtenido resultados satisfactorios con el uso de la técnica de auto-combustión para sintetizar óxidos tipo

perovskitas, se empleó este procedimiento en este trabajo especial de grado, específicamente la técnica de la glicina, por lo que solo se explicara en detalle a continuación.

♦ Técnica de la glicina o auto-combustión.

Esta técnica es similar al método de Pechini, se conoce también como Proceso Nitrato Glicina (PNG) ya que utiliza glicina y nitratos metálicos como materiales de partida. En esta técnica la molécula de glicina (**a**) actúa como agente acomplejante de los metales a través de sus grupos carboxílico (**b**) y amino (**c**), los cuales pueden participar en la formación de complejos con los metales. La glicina también actúa como combustible para la combustión espontánea (auto-combustión) de la resina, ya que es un compuesto pirofórico. Este método produce sólidos con fases cristalinas bien definidas, de gran pureza y áreas específicas ligeramente superiores a las obtenidas por otros métodos [53].

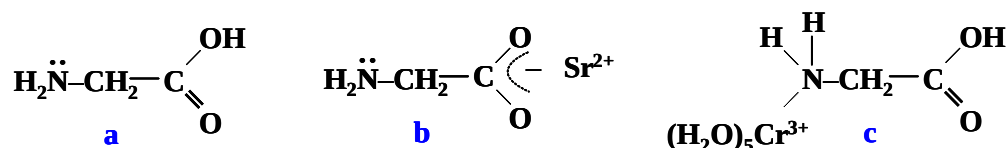


Figura 8. Formación de complejos a partir de la glicina.

II.5. Óxidos tipo perovskitas utilizados como catalizadores en la reformado de metano.

Numerosos trabajos realizados por el grupo investigación del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica (CCPP) de la Escuela de Química de la UCV se han orientado a la preparación de sistemas ABO_3 , AA'BB'O_3 , y A'BB'O_3 . De este conjunto de experiencias se ha logrado determinar que los sistemas tipo perovskitas son buenos precursores catalíticos para la reacción de reformado de metano con CO_2 porque presentan en la mayoría de los casos mejores desempeños catalíticos cuantificados por la actividad, selectividad y estabilidad en relación a los catalizadores de reformado

empleado comercialmente. El buen desempeño que presentan estos sistemas de reformado se ha atribuido a la formación de partículas altamente dispersas en condiciones de reacción, debido a drásticos cambios estructurales que experimenta la estructura perovskítica original de estos materiales.

G. Gallego y col. [54], compararon diferentes óxidos tipos perovskita (La_2NiO_4 , LaNiO_3 y $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$) en la reacción de metano con CO_2 y determinaron que el catalizador La_2NiO_4 sin tratamiento reductivo previo, presenta una importante deposición de carbón, proveniente principalmente de la descomposición del metano (reacción 15). El mejor rendimiento catalítico se obtuvo para el sólido La_2NiO_4 con tratamiento previo de reducción con hidrógeno a 700°C , obteniéndose una conversión de metano y dióxido de carbono de 80 y 90% respectivamente, sin deposición de carbón apreciable. La reducción de esta especie (La_2NiO_4) produce formación de partículas de níquel con un tamaño de 7nm, mientras que las obtenidas por reducción de la especie LaNiO_3 presentan un tamaño de 15nm.

E. Pietri y col. [55], sintetizaron una serie de óxidos tipo perovskitas de formula LaMO_3 ($\text{M} = \text{Ru, Ni, Mn}$) y se utilizaron como precursores catalíticos en la reacción de reformado de metano con CO_2 . Ellos estudiaron la actividad y selectividad del precursor catalítico LaRuO_3 cuando este era promovido por Ni en varias proporciones. Los autores observaron que en la mayoría de los catalizadores sintetizados, existe una tendencia hacia la producción de gas de síntesis, a excepción de los catalizadores LaMnO_3 y $\text{LaRu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$, los cuales mostraron bajas conversiones de CH_4 y CO_2 en comparación con LaRuO_3 , $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y LaNiO_3 . El sólido $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ mostró una mayor dispersión y como consecuencia una mayor conversión de CH_4 y CO_2 , 89 y 72% respectivamente, con una selectividad hacia CO cercana al 90 %.

C. Dupeyrat y col. [56], sintetizaron el óxido tipo perovskita LaNiO_3 por el método de auto-ignición mostrando éste una alta actividad y buena resistencia a la

deposición de carbón para la reacción de reformado de metano con CO_2 . Cuando realizaron experimentos introduciendo los reactivos a temperatura ambiente para luego incrementarla hasta 700°C y utilizando el catalizador sin tratamiento previo de reducción, obtuvieron una conversión de CH_4 y CO_2 de 90 y 87% respectivamente, con una relación molar H_2/CO cercana a 1 y sin desactivación alguna del catalizador. Estos resultados mostraron que la perovskita LaNiO_3 como material de partida es un catalizador estable y activo para el reformado seco. Además, como la relación molar H_2/CO fue cercana a 1 los autores sugirieron que la reacción de desplazamiento de gas de agua no ocurrió. También observaron que cuando se introducen los reactivos a 700°C se obtienen conversiones de 73% para el CH_4 y 75% para el CO_2 y una relación molar H_2/CO cercana a 1. Cuando al catalizador lo sometían a un pre-tratamiento de reducción y también introducían los reactivos desde temperatura ambiente hasta 700°C , se obtenían conversiones del 90% para el CH_4 y para el CO_2 con una relación molar de H_2/CO cercana a 0,8 indicando que la reacción de desplazamiento de gas de agua procedió ligeramente. Si los reactivos se introducen a la temperatura de 700°C y al catalizador se le hace un pre-tratamiento de reducción previa, la conversión disminuye a 50% para el CH_4 y 60% para el CO_2 con una relación molar H_2/CO de 0,6. Todos estos resultados llevaron a concluir que no es necesario realizar un tratamiento de reducción de la perovskita LaNiO_3 antes de la reacción porque las mejores conversiones se obtuvieron sin este pre-tratamiento, ya que con la reducción del catalizador lo que se obtiene es una mayor sinterización de las partículas de Ni disminuyendo los centros activos del catalizador y favoreciendo la reacción de desplazamiento de gas de agua. Ellos señalan que introducir los reactivos a temperatura ambiente e ir aumentando la temperatura lentamente hasta 700°C se forman especies de níquel y oxicarbonatos que evitan que ocurra la reacción de desplazamiento de gas de agua.

M.E Rivas y col. [57], llevaron a cabo la síntesis de una serie de óxidos mixtos tipo perovskitas empleando el método sol-gel y de co-precipitación usando K_2CO_3 como

agente co-precipitante, además usaron el método de impregnación para sintetizar una muestra de referencia de LaNiO_3 soportada sobre La_2O_3 .

Se obtuvieron sólidos altamente homogéneos y cristalinos por los diferentes métodos de síntesis. La caracterización de los sólidos revela la descomposición de la estructura tipo perovskita después de la reducción en atmósfera de H_2 resultando la formación de la fase activa metálica dispersada sobre La_2O_3 . Se observó además la presencia de una cantidad considerable de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. La estabilidad mostrada por este sólido indica que esta fase contribuye en gran medida a la resistencia de este catalizador a la desactivación. Los mismos fueron probados en el reformado de metano con CO_2 .

La secuencia de la actividad catalítica para la conversión del metano es la que muestra a continuación: $\text{LaNi}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3\text{-sg} > \text{LaNi}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3\text{-cp} > \text{LaNiO}_3\text{-cp} > \text{LaNiO}_3\text{-imp} > \text{LaNiO}_3\text{-sg}$. La secuencia encontrada indica que la sustitución parcial de Ni por Rh aumenta la conversión de metano. Además el sistema $\text{LaNiO}_3\text{-cp}$ resultó ser más activo que su homólogo $\text{LaNiO}_3\text{-sg}$. La explicación a estos resultados pareciese indicar que cuando el Ni es sustituido parcialmente por el Rh se forman clústers de este metal altamente dispersos sobre la superficie del La_2O_3 . Por otro lado la presencia de Rh facilita la reducibilidad de los cationes de Ni presente en la perovskita produciendo así una alta dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte a menores temperaturas.

G. Valderrama y col. [58], sintetizaron una serie de óxidos tipo perovskitas preparados por el método de auto-combustión (Proceso Nitrato-Glicina) y se estudiaron como precursores catalíticos en la reacción de metano con dióxido de carbono. Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos (DRX), área específica BET, reducción a temperatura programada, oxidación a temperatura programada y microscopia electrónica de barrido. Los valores en las áreas obtenidas estuvieron en el orden de (3 - 20) m^2/g , siendo el sólido de estequiometría $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{NiO}_3$ sin calcinar el de mayor área. Ellos encontraron que las áreas disminuyen al aumentar la temperatura de

calcinación debido a la sinterización que sufre el sólido al ser expuesto a altas temperaturas.

El análisis reveló la buena concordancia entre los valores nominales y experimentales, determinando que los sólidos son de composición homogénea, lo que demuestra la eficacia del método de auto-combustión.

Estos autores observaron que a bajas temperaturas de calcinación se favorece la formación de óxidos tipo perovskitas, mientras que a altas temperaturas se obtienen óxidos tipo espinelas (K_2NiF_4), esta estructura está termodinámicamente más favorecida a altas temperaturas.

Los autores demostraron que el método de auto combustión es apropiado para la síntesis de fases perovskitas $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ para $x < 0,1$ y una mezcla de fases NiO y tipo espinelas $La_{2-2x}Sr_{2x}NiO_4$ para $x \geq 0,2$. Además se forma una mezcla de estados de oxidación Ni^{2+}/Ni^{3+} donde el número de oxidación promedio del níquel disminuye desde 3+ para $x=0$ hasta 2.6+ para $x=0,4$ indicando que el Sr promueve la acumulación de electrones sobre la muestra favoreciendo su reducción, debido a las vacancias de oxígenos formadas por la sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} , facilitando la difusión de oxígenos desde el interior del sólido hasta la superficie, donde son removidos por el gas reductor.

J. Gallego y col. [59], estudiaron las perovskitas $LaNiO_3$, $La_{1-x}A_xNiO_3$ y $LaNi_{1-x}B_xO_3$ (A: Ce ó Pr y B: Co ó Mg). Estas fueron evaluadas como precursores catalíticos en el reformado seco de metano. La perovskita $LaNiO_3$ fue sintetizada por cuatro métodos diferentes: auto combustión, sol-gel, calcinación de nitratos y *freeze-drying*. El catalizador que presentó la mayor actividad en términos de conversiones de CH_4 y CO_2 a H_2/CO fue el proveniente de la perovskita sintetizada por el método de auto combustión. Los catalizadores sustituidos parcialmente con Co mostraron una actividad inferior que aquellos con sólo Ni. Este decrecimiento en la actividad se atribuyó a la formación de la aleación Co-Ni. Los catalizadores sustituidos con Mg

registraron una disminución de los depósitos carbonosos debido probablemente al aumento de la basicidad de los catalizadores. La mayor resistencia a la acumulación de depósitos carbonosos se observó en los catalizadores que contienen Pr y Ce, lo cual se atribuye a las propiedades redox de los óxidos (Pr_yO_x y Ce_yO_x) facilitando la gasificación de los depósitos carbonosos formados durante la reacción.

A. Castro y col. [32], evaluaron la sustitución parcial de Ce en sólidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_3$ $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$, en el reformado seco y el reformado combinado de metano, obteniendo que la serie cobalto-níquel presentaba mejores resultados que la serie hierro-níquel y que la sustitución de lantano por cerio promueve la actividad catalítica. Sin embargo, la sustitución de lantano por cerio no presenta conversiones proporcionales a la cantidad de Ce agregada, presentado un máximo en la fracción 0.3 moles de Ce para ambas series. Se ha encontrado que el Ce por sí mismo no es un buen catalizador para la reacción de reformado de metano, pero puede aumentar drásticamente la actividad catalítica si se incorpora parcialmente en el catalizador. Este comportamiento aparentemente está asociado a la propiedad que tiene el cerio de almacenar y donar oxígeno.

M. Alifanti y col. [60], estudiaron el efecto que causa sustituir lantano por cerio en la estructura de la perovskita LaMnO_3 para la combustión de metano. Estos autores observaron que la sustitución de lantano por cerio afecta significativamente las propiedades fisicoquímicas de los sólidos, disminuyendo la velocidad de formación de la fase perovskítica, aumentando el área específica y otorgando mayor estabilidad termodinámica y modifica las características de desorción de oxígeno. La sustitución da como resultado una alta actividad para el catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$ cuando $x = 0.1$ y calcinado a 973 K durante 5 h, mientras que a valores altos de x disminuye la actividad.

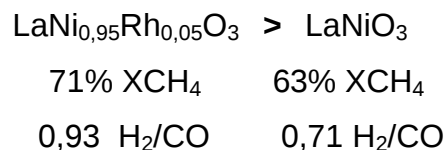
S.M. Lima y col [61], sintetizaron óxidos de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.4$ y 0.7) mediante el método de los citratos y probados después de la reducción en la reacción

de reformado de metano con CO_2 para la formación de gas de síntesis. Los compuestos se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), medidas de superficie específica, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de temperatura oxidación programada (TPO). La perovskita LaNiO_3 exhibió buena actividad en el reformado de metano, pero sufrió una desactivación lenta con el tiempo. Sin embargo, la sustitución del sitio A por un catión tetravalente como el Ce llevó a un incremento en la actividad catalítica. Por otra parte, la inserción del Ce aumentó la estabilidad de los catalizadores con respecto a la reacción de reformado. El catalizador $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ mostró la actividad más alta, con la conversión del CO_2 del 62% a 1023 K. La difracción de rayos X y análisis TPR confirmó que los altos contenidos de cerio aparecen segregados en fases de CeO_2 e interfiere con la formación de la estructura perovskita para producir NiO y La_2NiO_4 . Como consecuencia de la baja solubilidad del óxido de cerio su introducción en la estructura perovskita es también posible en las regiones de bajo contenido de Ce. Esta baja cantidad de cerio incorporado es responsable no sólo de la mejora del comportamiento catalítico de la perovskita sino también para la inhibición de la formación de carbón.

S. Cho y col. [62], sintetizaron óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, denotadas LCFN con ($0.1 \leq x \leq 0.5$), usando el método de Pechini y fueron evaluados como precursores catalíticos en el reformado de metano con vapor. Los patrones de DRX de la serie indicaron que una estructura perovskita bien cristalizada se forma cuando LFN y LCFN se calcinan a temperaturas superiores a los 500 y 600° C respectivamente. Para el sistema de reacción investigado en este estudio, la temperatura más conveniente de calcinación fue de 700°C. Los catalizadores calcinados LCFN a 700°C, exhibieron la conversión más alta del metano entre todos los catalizadores, debido a su superficie relativamente grande y pequeño tamaño del cristal en comparación con los otros catalizadores. La actividad catalítica aumentó con las cantidades de Ce agregado hasta $x = 0.2-0.3$, disminuyendo significativamente

cuando el $x \geq 0.5$. Particularmente, LCFN-0.2 exhibió la producción más alta de hidrógeno y la desactivación más lenta que los exhibidos por un catalizador comercial. Este resultado se obtuvo debido a que la deposición de coque se retrasó en mayor medida en LCFN-0.2 que en el catalizador comercial bajo las mismas condiciones de reacción.

J. Caraballo y col. [56], con el propósito de comparar el desempeño catalítico de los catalizadores másicos y soportados con carga de Ni similares, se realizó un estudio de los sólidos tipo $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de óxidos tipo perovskita, sintetizados por el método de auto combustión y por impregnación de la sal de níquel soportada sobre La_2O_3 . Los resultados obtenidos muestran que el catalizador másico ofrece un mejor rendimiento catalítico. Por esta razón se estudió la incorporación de Rh en esta estructura encontrando una mejora en la actividad catalítica tal como se muestra



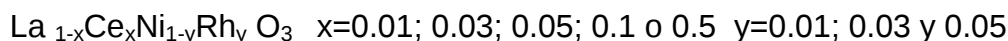
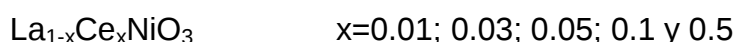
III. OBJETIVOS

III.1. Objetivo General

Modificar la estructura de la perovskita LaNiO_3 preparada por el método sol-gel de la glicina, con cationes tales como Ce y Rh en posiciones A y B y utilizarlos como precursores de catalizadores en el reformado seco de metano.

III.2. Objetivos Específicos

✓ Estudiar el efecto de la sustitución del catión en posición A (La) y B (Ni) variando el contenido de éstos con cationes Ce y Rh respectivamente y probar todos los sólidos sintetizados en la reacción de reformado seco de metano.



✓ Realizar un barrido de la temperatura de reacción con la finalidad de determinar la mejor temperatura de reacción para todos los sólidos sintetizados, basado en la selectividad y conversión alcanzada.

✓ Sintetizar el sólido de referencia tipo perovskita LaNiO_3 por el método sol-gel de la glicina y utilizarlo como precursor catalítico en el reformado seco de metano, bajo las mejores condiciones de reacción encontrada para el mejor catalizador de la serie anterior. Comparar el desempeño de ambos bajo estas condiciones.

✓ Comparar un sólido comercial en base a Ni en el reformado seco de metano bajo las mejores condiciones de reacción encontradas para el mejor catalizador de la serie anterior.

✓ Sintetizar un sólido de Ni soportado sobre La_2O_3 para estudiar su comportamiento y para ser comparado con los óxidos mixtos sintetizados..

✓ Caracterizar los sólidos sintetizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas.

- ◆ Área específica
- ◆ Difracción de rayos X
- ◆ Infrarrojo
- ◆ Reducción a temperatura programada
- ◆ Análisis termogravimétrico
- ◆ Análisis Químico

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el estudio catalítico del reformado de metano con CO_2 se sintetizaron dos tipos de catalizadores:

1. Óxidos tipo perovskita de formula LaNiO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ empleando la técnica de auto-combustión conocida como Proceso Nitrato Glicina.
2. Solido de referencia sintetizado por impregnación de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en La_2O_3 .

IV.1. Síntesis de Catalizadores.

En la tabla 5 se muestran las especificaciones de los reactivos utilizados para la síntesis de los sólidos precursores y los gases utilizados para el reformado de metano.

IV.1.1. Preparación de óxidos tipo perovskita (método de la glicina).

Los óxidos tipo perovskitas fueron sintetizados por el método de auto-combustión Proceso Nitrato Glicina. Es llamado así ya que utiliza la glicina y nitratos metálicos como materiales de partida. En la molécula de glicina los grupos amino y carboxílico actúan como agentes acomplejantes de los iones Ni^{2+} . Además, la glicina junto con los iones nitratos actúan como combustible en el proceso de auto-combustión a través de una reacción de óxido- reducción.

En la figura 9 se muestra el esquema del método utilizado para la síntesis de los óxidos tipo perovskita. Este método fue investigado por primera vez por Pechini, y referido en trabajos previos realizados por nuestro grupo de investigación del CCPP de la Escuela de Química de la UCV [52].

En un balón se añadieron las sales precursoras $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en cantidades estequiométricas que garanticen la formación de la estructura tipo perovskita. Se agregó la glicina bajo una proporción molar $\text{NO}_3^-/\text{NH}_2=1$. Los sólidos se disolvieron en la mínima cantidad de agua. Dicha solución se calentó a 80°C con agitación constante hasta obtener un gel. En este punto se aumentó la temperatura a 250°C , dando lugar a la reacción exotérmica (auto-combustión) que permitió la formación del sólido precursor de color negro [52].

Tabla 5. Reactivos utilizados en la preparación de los precursores catalíticos.

Reactivos	Pureza (%)	Uso	Fuente
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Reactivo	Scharlau
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Reactivo	Sigma
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Reactivo	Fisher Chemical
RhCl_3	-	Reactivo	Strem Chemicals
La_2O_3	99.5	Soporte	GFS Chemicals
Arena de mar	Purificada	Soporte	Merck
Glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)	99	Acomplejante	Sigma
Aire	-	Calcinación	AGA
Oxígeno	99	Calcinación	AGA
Dióxido de carbono	99.99	Reactivo	AGA
Metano	99.9	Reactivo	AGA
Hidrógeno	99.9	Reducción	AGA
Monóxido de carbono	99.8	Producto	AGA
Argón	99.99	Diluyente	AGA
Nitrógeno	99.9	Diluyente	AGA

El sólido obtenido se calcinó en atmósfera de aire bajo un flujo de 50 mL/min a razón de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 200°C durante 10 minutos, luego se aumentó a razón

de 2°C/min hasta 700°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. Finalmente, se aumentó a razón de 1°C/min hasta 800°C en un flujo de oxígeno puro y se mantuvo durante tres hora, con el fin de eliminar las especies de carbón producto de la combustión, así como los iones nitratos que no participaron en la reacción de auto-combustión. El sólido obtenido corresponde con el oxido tipo perovskita.

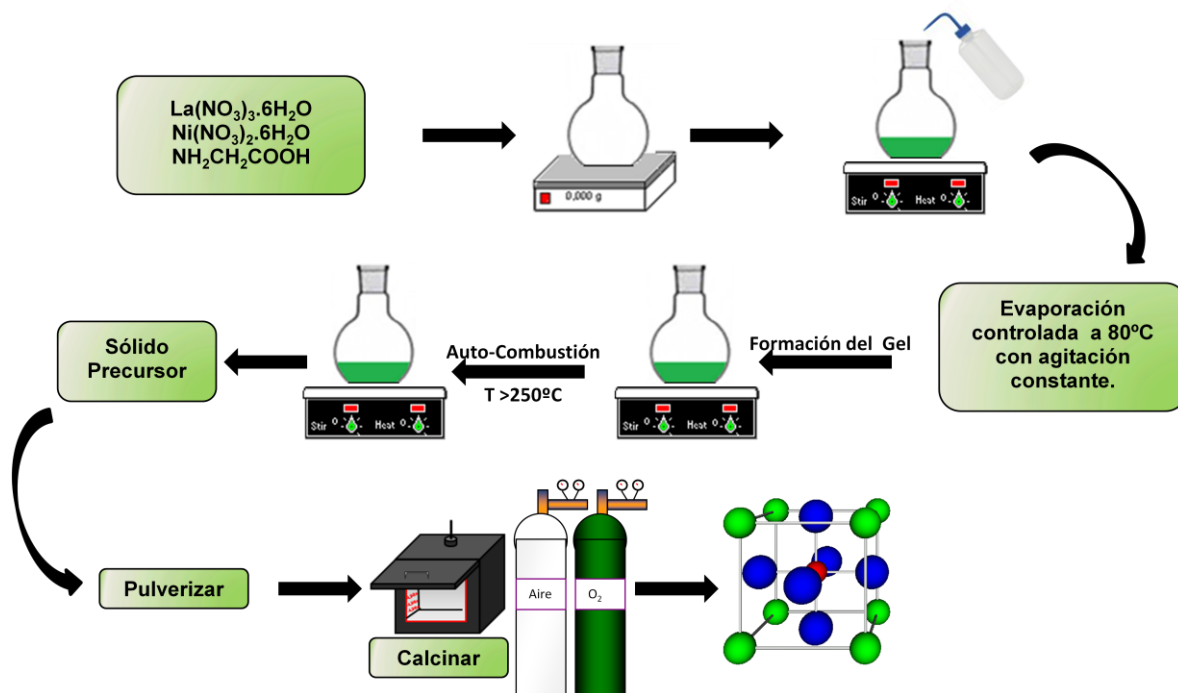


Figura 9. Esquema utilizado para la síntesis de los óxidos tipo perovskita.

IV.1.2. Impregnación por humedad incipiente.

Con la finalidad de comparar el comportamiento catalítico de los sólidos mixtos sintetizados, se preparó un sólido en base a Ni soportado sobre óxido de lantano.

El sólido soportado se preparó a partir del método de humedad incipiente. Para realizar la impregnación sobre el soporte fue necesario determinar el volumen mínimo requerido para obtener el punto de humedad incipiente. Luego, la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se suspendió bajo agitación al soporte de La_2O_3 , se evaporó el exceso de solvente y se dejó secar por toda una noche a temperatura ambiente, y finalmente se calcinó el sólido a 500 °C por un periodo de 5 horas.

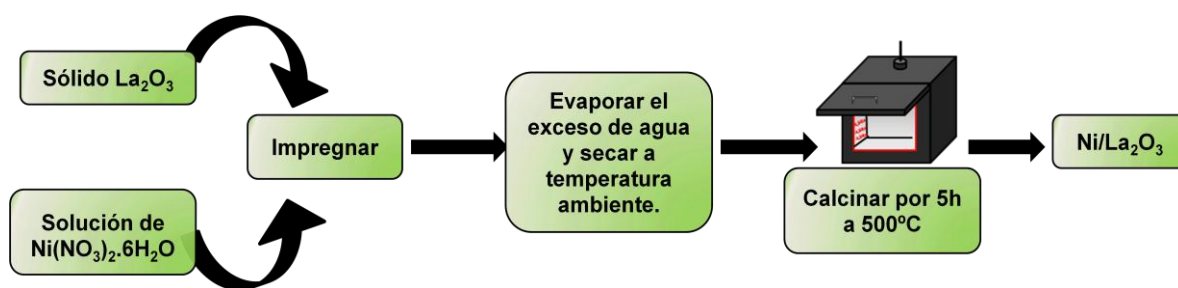


Figura 10. Esquema utilizado para la síntesis de Ni/La₂O₃.

IV.2. Caracterización de los sólidos.

Con la finalidad de comprender los cambios fisicoquímicos y estructurales de los catalizadores y su comportamiento catalítico en la reacción de reformado de metano, los sólidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, las cuales se describen a continuación:

IV.2.1. Difracción de rayos X (DRX).

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** (ec. 25) que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (figura 11). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [63]. Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo, sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X, el dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa, de acuerdo con la teoría electromagnética [56].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (25)$$

En donde: n es el orden de difracción (número entero), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar entre los planos paralelos considerados y θ es el ángulo de incidencia del haz llamado ángulo de Bragg.

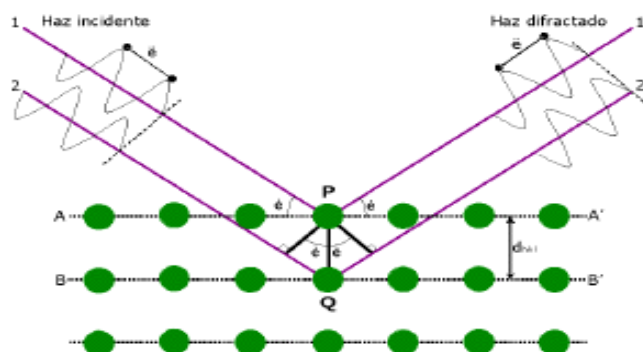


Figura 11. Representación geométrica de la derivación de la ecuación de Bragg [63].

La técnica de difracción de rayos X proporciona información detallada y precisa acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. Esta técnica resulta útil en la determinación de las fases presentes en los catalizadores además del grado de pureza, homogeneidad, tamaño de los cristales y su cristalinidad [52]. La identificación de las fases cristalinas encontradas en los precursores sintetizados en este Trabajo Especial de Grado fueron realizadas por comparación del patrón de difracción obtenido con los patrones de difracción agrupado en la base de datos de ICDD (International Center For Diffraction data)

Esta técnica fue utilizada con el propósito de estimar el tamaño promedio de las partículas en los sólidos sintetizados a través de la ecuación de Scherrer (ecuación 26), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$Dp = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos \theta} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (26)$$

En donde:

Dp = diámetro medio de partículas del cristal

k = constante de Scherrer (suele tomar el valor de 0,9)

λ = longitud de onda utilizada

B = anchura del pico a media altura (radianes)

θ = ángulo a difracción.

Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro de polvo marca Bruker marca modelo D8 Advance, con anticátodo de cobre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), el barrido fue realizado en el rango de 2θ : 2 a 88° .

IV.2.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR).

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica analítica que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta técnica consiste en obtener los espectros de absorción, emisión y reflexión en la región del infrarrojo, los cuales son el resultado de un cambio neto en el momento dipolar de una molécula como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación [64].

Por medio de este análisis se comprobó si los sólidos sintetizados poseen la estructura tipo perovskita deseada. Los análisis de IR se realizaron en un espectroscopio de infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Nexus FT-IR 470 de doble haz, con barridos de longitud de ondas desde los 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} , operando a temperatura ambiente, usando pastillas de KBr con una relación aproximada de peso de muestra/ KBr de 1:3.

IV.2.3. Área específica (B.E.T.).

El principio fundamental de un equipo de análisis de área específica se basa en la adsorción física y en los principios de condensación capilar que nos permite obtener información sobre la superficie y la porosidad de un material sólido. La técnica de análisis es simple: una muestra contenida en una celda es dosificada y evacuada a temperaturas criogénicas para posteriormente ser expuesta al análisis bajo una serie de presiones controladas con precisión. Cada aumento gradual de la presión ocasiona que el número de moléculas de gas adsorbido en la superficie aumente. A medida que avanza la adsorción en el sólido el espesor de la película adsorbida aumenta, llenándose primero los microporos de la superficie, luego la superficie libre se cubre completamente y finalmente los poros de mayor tamaño se llenan por condensación por parte del gas de análisis [52].

El área de un sólido corresponde a la capacidad que este tiene para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas, que se le hace pasar a dicho sólido en ciertas condiciones. Este será proporcional al número de poros obtenidos en el sólido. Por lo tanto es de suponer que los sólidos microporosos presentaran mayores áreas que los mesoporosos y estos a su vez que los macroporosos y los no porosos.

La técnica de determinación del área se basa en la ecuación de B.E.T. (Brunauer, Emmet y Teller), la cual permite determinar la cantidad de moléculas del adsorbato que forma una monocapa sobre la superficie del sólido. Esta ecuación es la siguiente: [65]

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P_o)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_o} \quad (27)$$

En donde: P : Presión de equilibrio de adsorción

P_o : Presión de saturación del nitrógeno en condiciones experimentales.

V_{ads} : Volumen de gas adsorbido a la presión P.

V_m : Volumen de gas de la monocapa.

C : Constante de adsorción.

Al representar graficamente $P / V_{ads} (P_o - P)$ vs P/P_o se obtiene una línea recta cuya pendiente es $(C-1)/V_m C$ y su intercepto $1/(V_m C)$. A partir de estos valores se obtiene V_m y C, los cuales son utilizados para la determinación del área específica a través de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m * A_m * n * 10^{-20}}{m_{cat} * 22400} \quad (28)$$

En donde:

A_m : Superficie cubierta por una molécula adsorbida, $A_m (N_2)=16,2\text{\AA}^2$.

n : Número de Avogadro, $(6,02*10^{23}$ moléculas/mol).

S : Área específica, (m^2).

m_{cat} : Masa de catalizador, (g).

Las medidas correspondientes al área específica se llevaron a cabo en un equipo marca Micromeritics Tristar 3000. Este consta de dos unidades, una de pre-tratamiento de la muestra y una de análisis. En la primera de ellas se somete a la muestra a un tratamiento térmico a 250°C por 12 horas en atmosfera de nitrógeno con el fin de desorber toda el agua que pudiera tener el sólido en estudio. En la segunda unidad, se realiza la determinación del área específica, la cual se inicia con una purga del sistema con helio a través de una bomba dosificadora en cada uno de los puertos donde se encuentra la muestra. Una vez finalizada esta purga, se da inicio al análisis del área según lo mencionado anteriormente.

IV.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR).

Con el propósito de determinar las temperaturas de reducción de los sólidos sintetizados se realizarán ensayos de reducción a temperatura programada (TPR), los cuales proporcionan información acerca de la reducibilidad de la especies contenidas en los catalizadores, así como los cambios en los estados de oxidación de los metales presentes. Adicionalmente ofrecen información útil para decidir las condiciones de reducción bajo las cuales deben ser tratados los diferentes catalizadores, también es utilizada para reconocer la presencia de diferentes fases precursoras y su interacción con el soporte. Es así que esta metodología puede ser utilizada para optimizar las condiciones de pre-tratamiento de los catalizadores.

Esta técnica se fundamenta en la medida del consumo de hidrógeno (o del gas reductor) asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra, cuando esta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En su variante más convencional, la técnica utiliza una mezcla hidrógeno-gas inerte como agente reductor, lo que hace posible las medidas del consumo de hidrógeno mediante un detector de conductividad térmica [52].

El principio de funcionamiento de un equipo de TPR es simple; una mezcla de hidrógeno-gas inerte (argón o nitrógeno) se purifica para eliminar trazas de oxígeno y agua. El flujo es regulado mediante un controlador de flujo y después de pasar por la rama de referencia de un detector de conductividad térmica, pasa a través del porta muestra que se encuentra dentro de un horno con un programador de temperatura. El agua producida durante la reducción se retiene a la salida del porta muestra mediante el uso de un tamiz molecular que permite atrapar la humedad. Finalmente este gas pasa por la rama de medición del detector. Una vez establecido el flujo de gas y el programa seleccionado de temperatura, en el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrógeno que será registrado por el detector en forma de una señal eléctrica, conjuntamente con el valor puntual de temperatura,

obteniéndose un registro de consumo de hidrógeno vs. temperatura. Los máximos obtenidos en la curva de reducción representarían procesos de reducción caracterizados por una temperatura y el área bajo la curva de reducción será proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en cuestión [56].

El análisis de TPR se llevó a cabo en un equipo TermoQuest CE Instruments modelo TPDRO 1100. El gas utilizado para este análisis fue la mezcla de hidrógeno en argón al 10%, con una velocidad de flujo de 20mL/min en un rango de temperatura de 40 a 1000°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

IV.2.5. Análisis químico.

Para el análisis químico de los precursores sintetizados se utilizó la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). Ésta se fundamenta en el fenómeno descrito por la ecuación de Planck.

$$A^* \rightleftharpoons A^0 + h\nu_1 + h\nu_2 + \dots \quad (29)$$

En donde, h es la constante de Planck y $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ son las frecuencias de radiación. Esta ecuación muestra que un átomo en estado excitado (A^*) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental (A^0), emitiendo una serie de radiaciones características ($\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$), para cada uno de los diferentes elementos. O de otra manera, que un átomo en estado elemental se puede excitar por absorción de una radiación característica que puede ser empleada para identificar la concentración de los átomos en cuestión [56].

Estas medidas pueden ser realizadas tanto en emisión como en absorción atómica y se realizaron con el fin de determinar la composición química de los precursores sintetizados en este Trabajo Especial de Grado. Los análisis químicos se realizaron en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Facultad

de Ciencias UCV y en los laboratorios de EEA-ICP del instituto de Ciencias de la Tierra UCV.

IV.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TG) es una técnica en la cual la masa de una muestra se monitorea en función del tiempo o a la temperatura bajo una atmosfera específica.

En un análisis termogravimétrico se registra la masa de forma continua, de una muestra colocada en atmósfera controlada (N_2 , H_2 , O_2 , aire), en función de la temperatura y/o del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales. Los equipos comerciales constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas, y un ordenador para el control del instrumento y adquisición de datos, durante la descomposición de la muestra. [64]

Los análisis de TGA se realizaron en un analizador simultáneo TGA-DTA modelo 2960. Como parámetros de análisis se utilizó un flujo de aire de 110ml/min, un rango de temperatura de 50-1000°C, masa de muestra de 5-10 mg y una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

IV.3. Ensayos catalíticos.

IV.3.1. Equipo de reacción.

Para la realización de los ensayos catalíticos del proceso de reformado de metano con dióxido de carbono, se empleó un sistema de reacción como el mostrado en la figura 12. Este sistema de flujo continuo operado a presión atmosférica, está formado por una serie de tuberías y válvulas que permiten la entrada, salida y mezclado de los gases involucrados en el proceso (CH_4 , CO_2 , Ar).

El procedimiento que se realizó con el sistema de reformado seco de metano se describe a continuación: se abren las válvulas de las bombonas que contienen los gases de la alimentación (CH_4 , CO_2 y Ar), y se regula la presión de salida y el flujo de cada uno de los gases con las válvulas adecuadas. Los gases se introducen en un sistema de mezcla conformado por los mezcladores M-1 y M-2. El mezclador M-1 se alimenta con las corrientes de Ar y CO_2 y la corriente de salida de dicho mezclador se mezcla junto con la corriente de CH_4 en el mezclador M-2. La mezcla final pasará a través del reactor en el que se encuentra el catalizador, el cual se encuentra dentro de un horno y donde las temperaturas del lecho se controlan y miden mediante termocuplas Ni-NiCr conectadas a un controlador de temperatura.

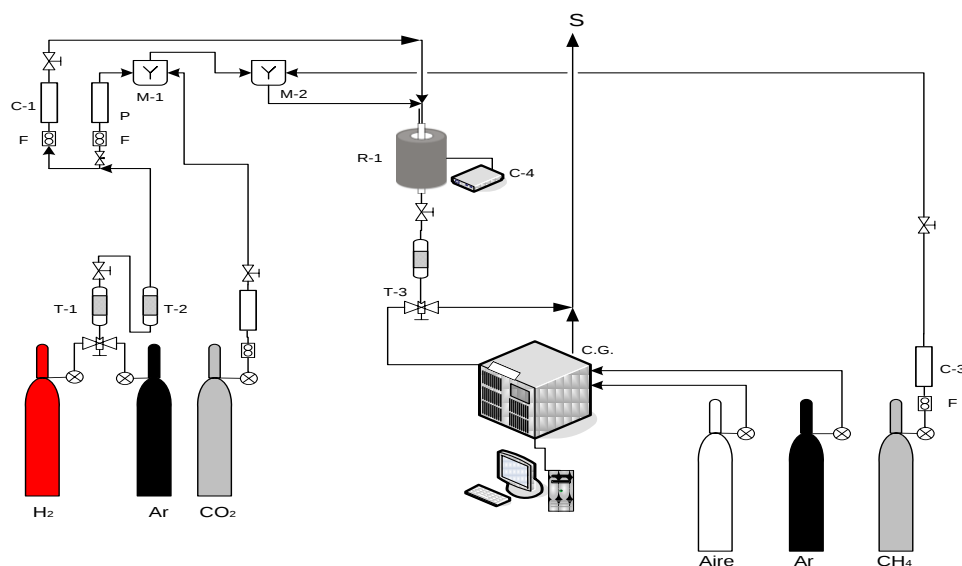


Figura 12. Diagrama de flujo de procesos de la unidad de reacción del reformado seco de metano.

Tabla 6. Unidades del equipo del reformado seco de metano.

C-1,2,3: Controladores de flujo másico	C-4: Controlador de Temperatura
P: Manómetro	R-1: Reactor
M-1,2: Mezcladores	H-1: Horno
T-1,2: Trampas de Agua	C-G: Cromatógrafo de gases
T-3: Condensador	F: Filtros

IV.3.2. Condiciones del análisis por cromatografía de gases.

El análisis de las corrientes gaseosas de entrada y salida del sistema de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases, en un cromatógrafo marca Perkin Elmer XL Autosystem provisto de una columna Carbosieve S-II y un detector de conductividad térmica (DCT). Los análisis de las corrientes de alimentación antes y después de reacción se obtuvieron mediante una computadora utilizando el software TotalChrom Navegador AutoSystem para la integración de los picos cromatograficos. Una vez realizada esta integración, los datos se llevaron a una hoja de cálculo con el fin de determinar los valores de conversión y relaciones molares de los reactivos y productos. Las condiciones óptimas que se utilizaron en el cromatógrafo para el estudio del reformado seco de metano se establecieron previamente [32,52]. El cromatógrafo se ajustó a las siguientes condiciones:

Tabla 7. Condiciones del cromatógrafo para el reformado seco de metano.

Temperatura del Detector: 200°C
Temperatura del Puerto de Inyección: 150°C
Temperatura de la Columna: 150°C
Flujo del Gas de Arrastre: 36mL/min
Temperatura del Filamento: 200°C
Intensidad del Filamento: 200Ma

IV.4. Selección de las condiciones de reacción experimentales.

IV.4.1. Determinación de la temperatura óptima de reacción.

Para determinar la mejor temperatura de reacción se realizó un estudio de la variación de la conversión con un barrido de temperatura entre (500-750)°C, realizando inyecciones cada 50°C. Este procedimiento se realizó para cada precursor sintetizado y se seleccionó la mejor temperatura de reacción definida como 700°C para cada uno de ellos. Los demás parámetros de reacción, tales como: flujo total, relación molar

CO₂/CH₄, velocidad espacial, masa del catalizador y dilución con argón se tomaron de trabajos previos realizados en nuestro laboratorio [32, 52].

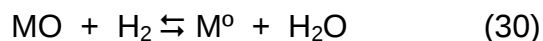
Tabla 8. Condiciones de reacción para el reformado seco de metano.

Flujo Total: 40mL/min
Relación Molar: CH ₄ /CO ₂ : 1
Velocidad Espacial: 24L/h.g
Dilución con Argón: 80%
Masa de Catalizador: 100mg
Tiempo de reacción: 24h

IV.4.2. Pre-tratamiento de reducción (activación de los catalizadores).

Previo a la realización de cada ensayo catalítico, los precursores catalíticos se sometieron a un proceso de activación in situ.

Las especies metálicas se producen al someter al precursor catalítico a una reducción mediante una corriente de hidrogeno a una temperatura adecuada. De esta manera se obtienen los sitios activos del catalizador, es decir especies metálicas altamente dispersas sobre la superficie del óxido del metal. La reacción de reducción se puede describir de la siguiente manera:



Las condiciones empleadas en el proceso de reducción se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Condiciones para el pre-tratamiento de los sólidos.

Temperatura: 700 °C
Tiempo: 5 h
Flujo de Hidrogeno: 25ml/min

IV.4.3. Arranque y parada del sistema

Una vez realizado el proceso de reducción in situ, se hace pasar una corriente de argón de 32 ml/min por media hora dentro del sistema con el propósito de eliminar cualquier traza de hidrogeno que haya quedado luego del pre-tratamiento reductivo.

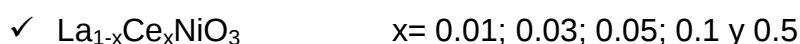
Luego se ajustarán las corrientes de CO_2 y CH_4 y posteriormente se procederá a calentar a la temperatura de reacción. Una vez alcanzada la temperatura de reacción las inyecciones en el cromatógrafo se comenzarán a realizar luego de una hora, para garantizar que exista una composición constante de la mezcla de alimentación.

Culminada la prueba catalítica se suspende el paso de CH_4 y CO_2 , y se purga el sistema con argón, para eliminar así los restos de reactivos y productos. Una vez purgado el sistema se procede a determinar los gases de alimentación para verificar una vez más las relaciones molares de alimentación utilizadas.

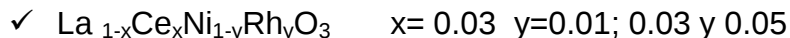
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. Síntesis de los óxidos tipo perovskitas.

Mediante la aplicación del método sol-gel, técnica de la glicina se preparó el óxido tipo perovskita LaNiO_3 y a partir de éste la siguiente serie de precursores catalíticos:



Una vez realizada la caracterización y ensayos catalíticos a los catalizadores de la serie anterior, se escogió el mejor sólido para realizar la siguiente serie de precursores catalíticos con Rh:



Con fines comparativos, se preparó un sólido de referencia mediante el método de impregnación por humedad incipiente, con el mismo contenido de Ni que los sólidos tipo perovskitas sintetizados ($24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$).

V.2. Caracterización fisicoquímica de los precursores catalíticos.

Con la finalidad de identificar la estructura tipo perovskita en los sólidos sintetizados y explicar los resultados catalíticos encontrados, se emplearon diferentes técnicas de caracterización a los precursores catalíticos en condición de calcinados, reducidos y después de reacción. A continuación se describen los resultados obtenidos.

V.2.1. Espectroscopia de infrarrojo.

Con esta técnica se determina si los sólidos sintetizados presentan la estructura tipo perovskita ABO_3 , ya que el número, posición e intensidad de sus bandas están relacionadas con la fuerza del enlace y número de especies activas en la zona de infrarrojo.

Los óxidos tipo perovskita presentan en la región de infrarrojo 2 bandas características. La primera banda de alta frecuencia se presenta entre $(700-600) \text{ cm}^{-1}$ y se denomina ν_1 , la segunda banda de baja frecuencia denominada ν_2 se encuentra entre $(500-400) \text{ cm}^{-1}$.

La primera banda ν_1 es producto del alargamiento del enlace entre el átomo central y los átomos de oxígeno ubicado en los vértices superior e inferior del octaedro BO_6 . Como se puede apreciar en la figura 13-a los dos átomos de oxígeno del vértice superior e inferior vibran en el mismo sentido, mientras que el átomo central vibra en sentido contrario, generando un cambio neto en el momento bipolar de la molécula como consecuencia de esta vibración, provocando así absorción de la radiación infrarroja en esta zona [32].

La segunda banda ν_2 es producto de una deformación producida por un cambio en el ángulo de enlace entre los oxígenos del plano horizontal del octaedro, el átomo central y los oxígenos en los vértices inferior y superior del octaedro. Como puede verse en la figura 13-b los oxígenos del vértice superior e inferior y el átomo central vibran en un mismo sentido, mientras que los átomos de oxígeno del plano horizontal vibran en sentido contrario [32].

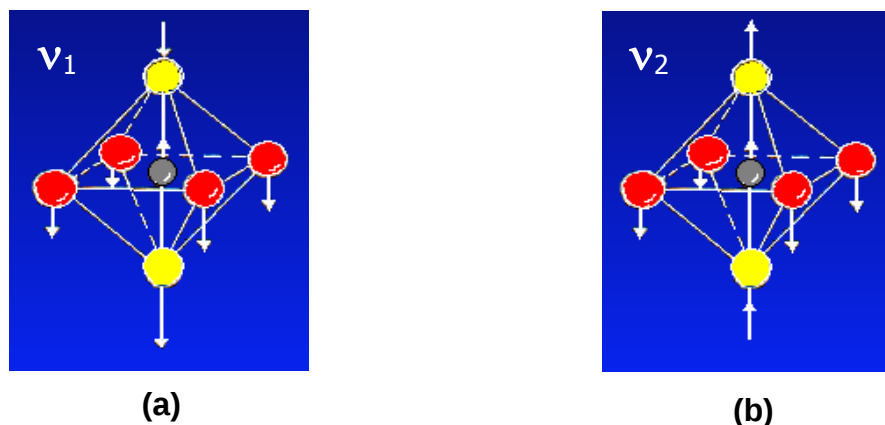


Figura 13. a) Esquema de alta frecuencia ν_1 , (vibración de alargamiento)
b) Esquema de baja frecuencia ν_2 , (vibración de deformación)

Ambas bandas son características de los óxidos tipo perovskita ya que para una perovskita cúbica ideal las vibraciones internas ópticamente activas se pueden clasificar como $\Gamma_{\text{vib}} = 3F_{1u} + F_{2u}$, de las cuales los modos F_{1u} son activos en el infrarrojo. A grosso modo, pueden describirse cuatro vibraciones, como sigue: $\nu_1(F_{1u})$ es la vibración de alargamiento B-O del octaedro BO_6 ; $\nu_2(F_{1u})$ es esencialmente producto de la deformación del ángulo OBO; $\nu_3(F_{1u})$ representa el movimiento de A en el retículo cristalino contra el octaedro BO_6 y el modo inactivo $\nu_4(F_{2u})$ es también por la deformación del ángulo OBO. Sin embargo, como ν_4 es inactiva y ν_3 es usualmente observada a muy bajas frecuencias, la perovskita ABO_3 presenta dos bandas simples en el infrarrojo medio [47].

En la figura 14 se muestra a modo de ejemplo el espectro de infrarrojo del sólido LaNiO_3 . Para esta estructura se observa la presencia de una banda en la región de baja frecuencia ν_2 entre $(390-420) \text{ cm}^{-1}$, la cual se ha asignado al modo de deformación del octaedro NiO_6 , es decir a los ángulos de enlaces Ni-O-Ni dentro de la estructura tipo perovskita. Este modo está relacionado con la fuerza del enlace covalente B-O, que en nuestro caso es Ni-O.

No se observa la banda ν_1 asignada al infrarrojo medio del espectro, lo cual es típico de la estructura LaNiO_3 . Algunos autores han concluido que los modos vibracionales correspondiente a ν_1 desaparecen para aquellos compuestos que tienen muy baja resistividad, es decir son altamente conductores de corriente, como es el caso del óxido LaNiO_3 . Esta desaparición de la banda ν_1 se atribuye cualitativamente a la constante de fuerza del enlace O-B-O dentro del octaedro BO_6 la cual es insensible a los cambios en la transferencia de los electrones covalentes [67].

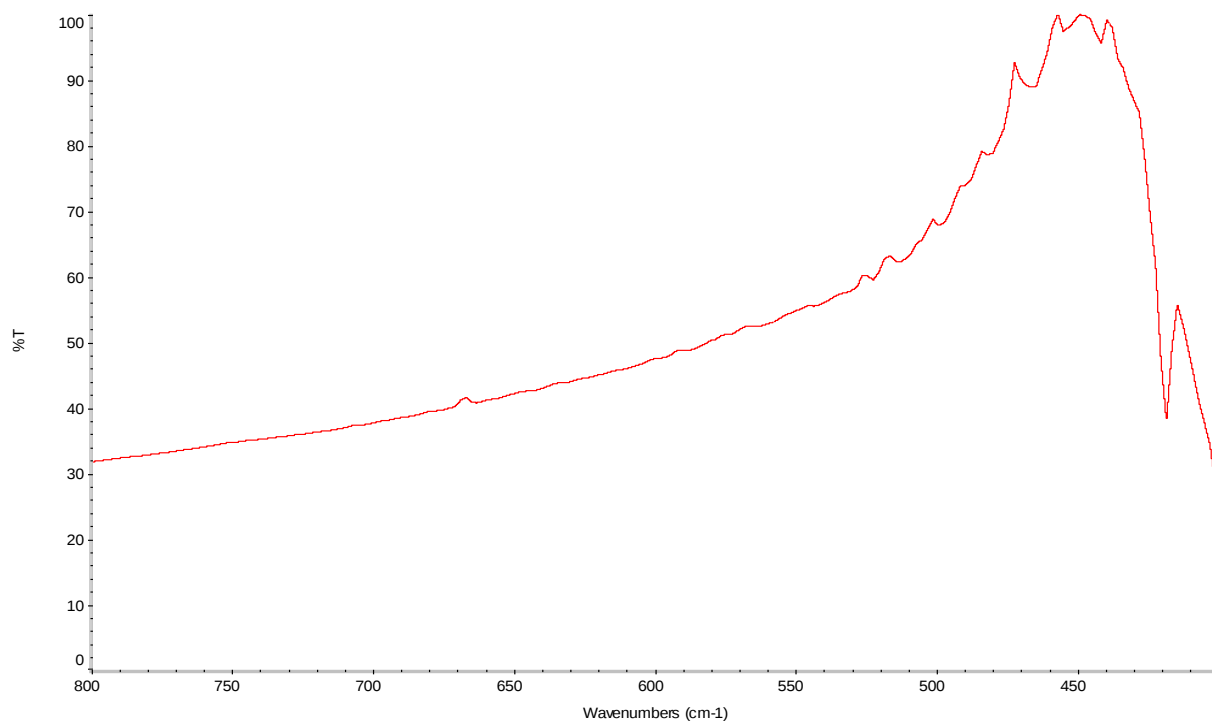


Figura 14. Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita LaNiO_3 .

Ya que el resto de los precursores catalíticos sintetizados presentaron la misma tendencia en cuanto a sus IR, sus espectros se encuentran en el apéndice AIV.

En la tabla 10 se muestran los valores de la banda ν_2 para los óxidos tipo perovskitas sintetizados. Dado que todos los sólidos parten de la estructura LaNiO_3

ninguno presenta la banda ν_1 producto de la resistividad del sólido. Se puede observar que la presencia de Ce en la estructura no modifica la posición de la banda, la cual se ubica en $\sim 419 \text{ cm}^{-1}$. La presencia de Rh en la estructura desplaza la banda hacia valores de número de onda más altos indicando una mayor deformación del ángulo OBO al sustituir Ni por Rh.

Tabla 10. Bandas de infrarrojo experimentales de los óxidos sintetizados.

Precursor Catalítico	Banda $\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
LaNiO_3	419
$\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$	415
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	420
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	417
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$	419
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$	422
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$	423
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	421

V.2.3. Análisis químico.

Los contenidos experimentales de La, Ce, Ni y Rh presentes en los precursores catalíticos sintetizados se determinaron analíticamente empleando la técnica ICP-OES (Plasma Inductivamente Acoplado-Espectroscopia de Emisión Óptica) y se presentan en la tabla 11, junto con los valores nominales.

Tabla 11. Análisis Químico: Valores nominales y experimentales.

Precursor catalítico	Valor nominal (%La)	Valor experimental (%La $\pm$ s)	Valor nominal (%Ce)	Valor experimental (%Ce $\pm$ s)	Valor nominal (%Ni)	Valor experimental (%Ni $\pm$ s)	Valor nominal (%Rh)	Valor experimental (%Rh $\pm$ s)
LaNiO ₃	56,56	57,3 $\pm$ 0,5	—	—	24,00	24,3 $\pm$ 0,6	—	—
La _{0,99} Ce _{0,01} NiO ₃	56,56	—	0,57	—	24,14	—	—	—
La _{0,97} Ce _{0,03} NiO ₃	55,41	59,5 $\pm$ 0,7	1,71	1,38 $\pm$ 0,03	24,14	24,2 $\pm$ 0,5	—	—
La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃	54,26	—	2,85	—	24,13	—	—	—
La _{0,90} Ce _{0,1} NiO ₃	51,39	—	5,70	—	24,14	—	—	—
La _{0,5} Ce _{0,5} NiO ₃	28,50	—	28,46	—	24,08	—	—	—
La _{0,97} Ce _{0,03} Ni _{0,99} Rh _{0,01} O ₃	55,31	66,8 $\pm$ 0,7	1,71	1,80 $\pm$ 0,03	23,85	25,0 $\pm$ 0,5	0,42	0,33 $\pm$ 0,04
La _{0,97} Ce _{0,03} Ni _{0,97} Rh _{0,03} O ₃	55,11	62,8 $\pm$ 0,7	1,70	1,66 $\pm$ 0,03	23,29	23,3 $\pm$ 0,5	1,25	1,02 $\pm$ 0,04
La _{0,97} Ce _{0,03} Ni _{0,95} Rh _{0,05} O ₃	54,92	57,1 $\pm$ 0,7	1,70	1,66 $\pm$ 0,03	22,72	20,6 $\pm$ 0,5	2,08	1,63 $\pm$ 0,04
24%Ni-IMP/La ₂ O ₃	—	—	—	—	24,00	23,5 $\pm$ 0,5	—	—

Los valores experimentales observados en esta tabla muestran una ligera diferencia por exceso o por defecto en comparación con los valores nominales, atribuido en parte a la presencia de errores sistemáticos y aleatorios durante la síntesis de los precursores catalíticos o al momento de realizar el análisis químico para cada metal. Encontrándose las mayores diferencias en los valores nominales y experimentales de los catalizadores con Rh. Estos resultados comprueban que el método sol-gel empleado es eficiente para la síntesis de los óxidos tipo perovskitas.

V.2.3. Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica permite identificar las fases presentes en las muestras tanto calcinadas como reducidas y el diámetro de partícula. Para elucidar cada uno de los difractogramas se utilizaron las líneas de difracción en 2θ de los patrones

característicos obtenidos de la base de datos del International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD PDF-2 Data Base.

V.2.3.1. DRX de los precursores catalíticos calcinados.

La figura 15 muestra los difractogramas de los óxidos tipo perovskita (a) LaNiO_3 y (b) $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$ después de calcinados. En la tabla 12 se encuentran los valores de los ángulos $2\theta^\circ$ característicos de estos precursores catalíticos.

En la figura 15-a se observan picos de difracción a valores de $2\theta^\circ$ característicos de una estructura romboédrica tipo LaNiO_3 (JCPDS 33-0711). La presencia de una línea base estable es indicativo del elevado grado de cristalinidad y pureza del sólido sintetizado. Este resultado concuerda con lo reportado por varios autores [58,59] donde demuestran que por el método de auto-combustión se generan sólidos homogéneos, cristalinos y de alta pureza.

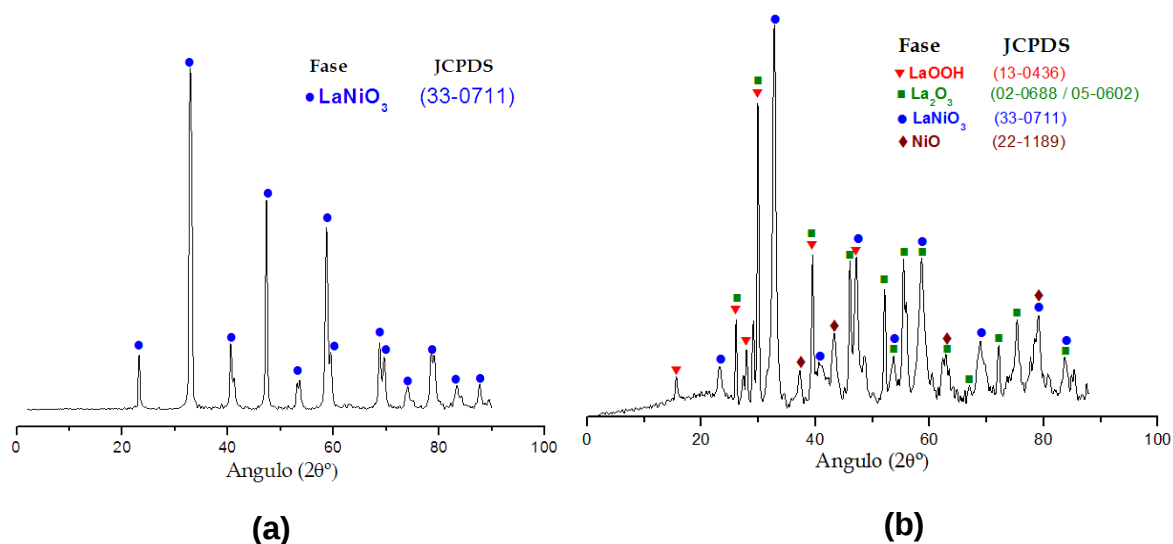


Figura 15. Difractogramas de los óxidos tipo perovskita calcinados.

(a) LaNiO_3 y (b) $\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$. (Base de Datos JCPDS-ICDD)

En la figura 15-b se observa el difractograma del sólido 24NiIMP/La₂O₃ donde se observan diferentes fases cristalinas, siendo las de mayor intensidad las correspondientes a las fases LaOOH con valores de $2\theta = 29,9^\circ; 39,5^\circ; 47,2^\circ$ (JCPDS 13-0436) y a la estructura tipo perovskita LaNiO₃ con valores de $2\theta = 32,8^\circ; 47,3^\circ; 58,6^\circ$ (JCPDS 33-0711), la formación de esta última fase indica que durante el proceso de calcinación se produce una reacción en estado sólido entre las partículas del NiO y el La₂O₃ y/o LaOOH dando origen a la fase romboédrica de la perovskita [67,68]. En este difractograma se observan diferentes fases, ya que el método de síntesis utilizado produce sólidos con baja homogeneidad y pureza [69].

Tabla 12. Ángulos característicos del precursor tipo perovskita LaNiO₃ y del sólido 24NiIMP/La₂O₃.

Precursor catalítico	Fases principales	Ángulos ($2\theta^\circ$)
LaNiO ₃	LaNiO ₃	32,8; 47,3; 58,7
24NiIMP/La ₂ O ₃ *(Ref)	LaNiO ₃	32,8; 47,3; 58,6
	LaOOH	29,9; 39,5; 47,2
	La ₂ O ₃	29,9; 39,5; 55,4
	NiO	37,2; 43,2; 62,9; 79,1

*Referencia

En la figura 16 se muestran los difractogramas para la serie de los óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃, en condición de muestra calcinada y en la tabla 13 se recopilan las fases principales para todos los precursores de esta serie. En todos los casos, las principales líneas de difracción aparecen a $2\theta = 32,8^\circ; 47,0^\circ$ y $58,0^\circ$ que son característico de la estructura romboédrica, lo que apunta hacia la fase principal perovskita LaNiO₃ (JCPDS 33-0711).

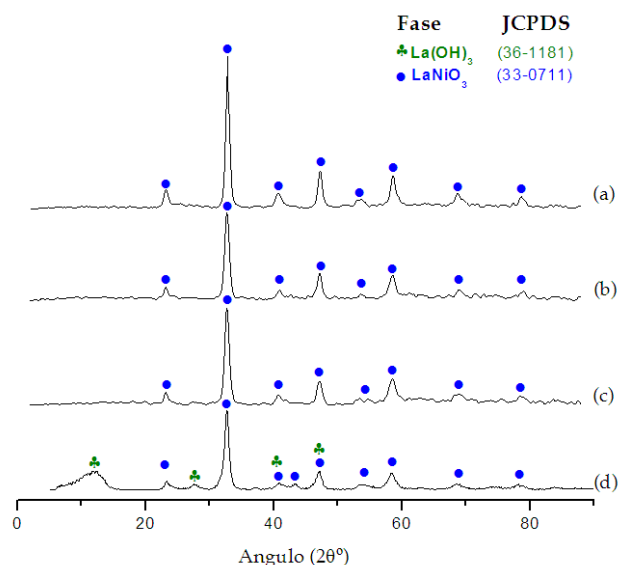


Figura 16. Difractogramas de los óxidos tipo perovskita calcinados.

(a) $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$ (b) $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$

(c) $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ (d) $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$ (Base de Datos JCPDS-ICDD)

A medida que aumenta el grado de sustitución de La por Ce, las posiciones de los picos se desplazan a ángulos ($2\theta^\circ$) menores y aumenta el ancho del pico, en relación con el difractograma LaNiO_3 , como se puede apreciar en la tabla 13. Esto puede atribuirse a una pequeña distorsión estructural ocasionada por la presencia de Ce ocupando los sitios de La, debido a las diferencias entre sus radios iónicos, siendo para el La^{3+} de 1.04 Å y para el Ce^{4+} de 0.87 Å. Este resultado concuerda con lo reportado por Y. Cui y col. [70], los cuales demostraron que a medida que se agrega Ce en la estructura, algunos de los picos se desplazan a valores de $2\theta^\circ$ menores. Por otra parte en la Fig. 16-d, además de las líneas de difracción correspondiente a la fase principal se detectaron reflexiones a valores $2\theta=11,8^\circ$; $27,5^\circ$; $47,2^\circ$ (JCPDS 36-1181) correspondientes a la fase LaOOH , la cual pudo haberse formado por hidratación de parte del óxido de lantano formado a partir del La^{3+} que está siendo desplazado por el Ce^{4+} fuera de la estructura. En estos difractograma no se observaron líneas de

difracción correspondientes a óxidos metálicos del tipo NiO, CeO, CeO₂, Ce₂O₃, Ce(OH)₃. La ausencia de estos picos se podría atribuir a una buena incorporación de los cationes Ni y Ce dentro de la estructura tipo perovskítica o a la formación de partículas muy pequeñas y/o sólidos amorfos no detectables mediante la técnica de DRX [57].

Tabla 13. Fases principales y valores de 2θ° característicos de la serie de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃.

Precursor catalítico	Fases principales	Ángulos (2θ°)
La _{0.99} Ce _{0.01} NiO ₃	LaNiO ₃	32,8; 47,3; 58,6
La _{0.97} Ce _{0.03} NiO ₃		32,7; 47,2; 58,6
La _{0.95} Ce _{0.05} NiO ₃		32,7; 47,1; 58,5
La _{0.90} Ce _{0.1} NiO ₃		32,7; 47,2; 58,3
	La(OH) ₃	11,8; 27,5; 47,2

En la figura 17 se presenta a manera de ejemplo, el perfil de difracción de rayos x correspondiente al óxido tipo perovskita La_{0.5}Ce_{0.5}NiO₃ en su condición de muestra calcinada. Se observa la presencia de un mezcla de óxidos, siendo las más intensas las correspondientes a las fases La₂O₃ con valores de ángulos 2θ= 27, 8°; 32,2°; 54,7°; 57,4°; 75,1° y 85,3° (JCPDS 22-0369) y la fase del óxido de níquel con valores de ángulos 2θ= 37,2°; 43,1°; 62,8; y 75,1° (JCPDS 78-0643). Además, se observa la presencia de la fase de Ce₇O₁₂ con valores 2θ= 27,8°; 32,2°; 46,1°; 54,7°; 67,6°; 75,1° y 85,3° (JCPDS 22-0369).

Con los difractogramas de la serie con Ce se observó que existe un límite de sustitución del catión La por Ce, para que se mantenga la estructura tipo perovskita LaNiO₃. El límite encontrado en este trabajo fue para valores de x < 0.5. Estos resultados concuerdan con trabajos previos [60, 61, 70, 71], que indican que la

estructura tipo perovskita no se forma para concentraciones de Ce mayores, ya que la velocidad de formación de ésta estructura disminuye drásticamente.

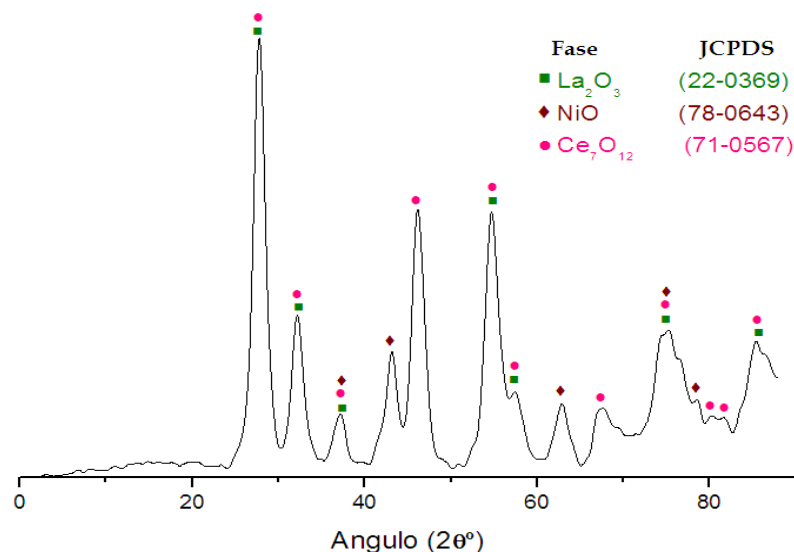


Figura 17. Difractograma del precursor $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{NiO}_3$ calcinado.

(Base de Datos JCPDS-ICDD)

V.2.3.2. DRX de los recursos catalíticos reducidos.

El análisis de rayos X en condición de sólidos reducidos se realizó a la serie de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ y al catalizador comercial.

En la figura 18 se presenta el perfil de difracción correspondiente al óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ reducido. Se puede observar que el sólido presentó cambios estructurales en comparación a la estructura tipo perovskita calcinada (figura 16-b). Se observa que la fase tipo perovskita desaparece para formar 4 nuevas fases: una fase atribuida al La_2O_3 (JCPDS 05-0602) con picos principales en $2\theta = 30^\circ$; $39,5^\circ$ y $46,1^\circ$, otra fase atribuida al CeO_2 (JCPDS 33-0334) con picos principales en $2\theta = 28,1^\circ$; $47,1^\circ$ y $55,4^\circ$, se observa también la fase de Ni° con sus picos principales en $2\theta = 44,1^\circ$; $52,0^\circ$ y $76,4^\circ$ (JCPDS 01-1258; 01-1260) y la fase correspondiente a $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 33-2034) con picos principales en $2\theta = 27,9^\circ$; $48,5^\circ$ y $55,4^\circ$. La formación de esta última fase

podría deberse a la presencia de vapor de agua en el lecho catalítico como producto de la reacción de reducción de la perovskita, la cual hidrata al La_2O_3 formado, tal como se muestra en reacción 31.

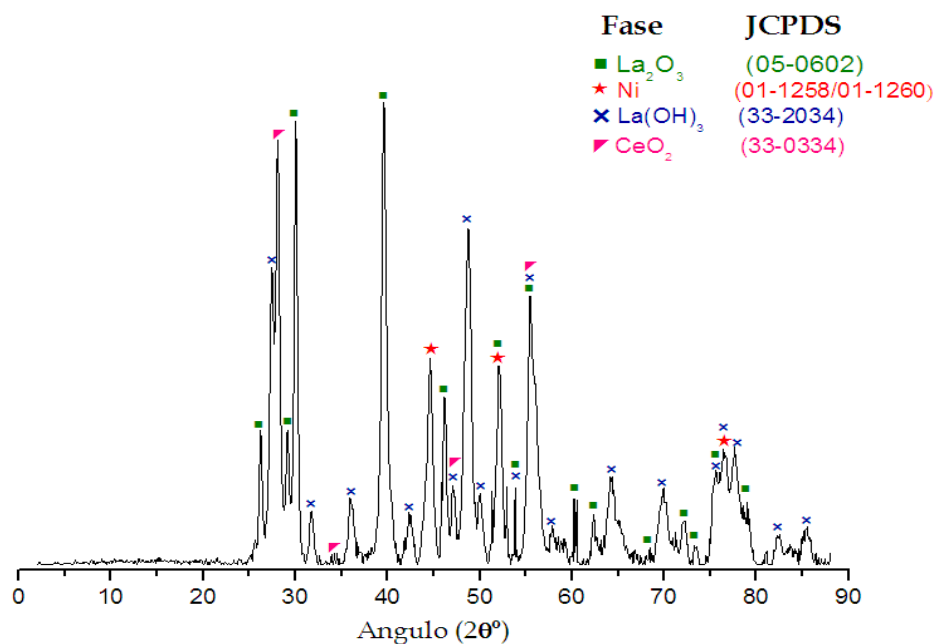
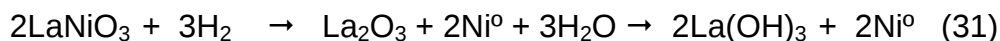


Figura 18. Difractograma del precursor catalítico $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ reducido.

(Base de Datos JCPDS-ICDD)

En la figura 19 se muestra los difractogramas de los óxidos tipo perovskita (a) $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ y (b) $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ en condición de sólidos reducidos. Dado que el difractograma para el precursor catalítico $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$ es muy similar a los demás, este se encuentra en el apéndice AV. En primer lugar se observa en la figura 19, que la fase tipo perovskita desaparece completamente formando nuevas fases. Ahora la fase principal está constituida por La_2O_3 (JCPDS 05-0602) con picos principales en $2\theta = 26,1^\circ$, $29,9^\circ$; $46,0^\circ$; y $55,4^\circ$. También se observan con poca intensidad las fases de CeO con picos $2\theta = 29,9^\circ$; $35,8^\circ$; $50,7^\circ$ y $62,2^\circ$ (JCPDS 33-0334) y LaOH con valores $2\theta = 26,9^\circ$; $51,9^\circ$; 72° ; $75,3^\circ$; $80,8^\circ$ y

85°(JCPDS 77-1384) la cual proviene de la hidrólisis del óxido de lantano. Finalmente, todos estos cambios producidos durante la reducción con hidrógeno llevaron a la formación de las fases metálicas Ni⁰ con sus picos principales en 2θ=44,2°; 51,9° y 76,1° (JCPDS 01-1258; 01-1260) y Rh⁰ con un único pico principal en 2θ=41,7°(JCPDS 01-1214), los cuales serán los responsables de la actividad catalítica.

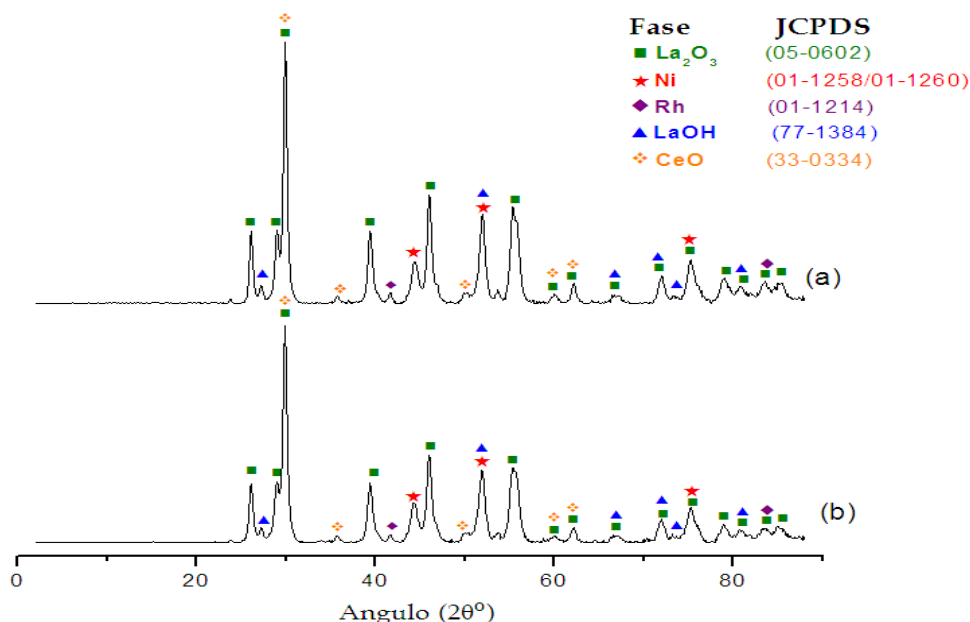


Figura 19. Difractograma del precursor catalítico en condición de reducido.

(a) $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ (b) $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$
(Base de Datos JCPDS-ICDD)

Para el difractograma del catalizador comercial una vez reducido (figura 20), se puede apreciar la presencia de diferentes fases cristalinas, siendo las más intensas las correspondientes a la fase NiAl_2O_4 con valores de $2\theta = 19^\circ$; $31,3^\circ$; $36,9^\circ$; $44,8^\circ$; $59,4^\circ$; $65,3^\circ$ y $77,4^\circ$ (JCPDS 10-0339). Además se observa la presencia de las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) con valores de $2\theta = 25,5^\circ$; $35,1^\circ$; $43,3^\circ$; $57,5^\circ$; $66,4^\circ$; $68,2^\circ$ y $76,3^\circ$ (JCPDS 11-0517) y la formación de la fase de Ni⁰ metálica con sus picos principales en

$2\theta=44,8^\circ$; $51,8^\circ$ y $76,3^\circ$ (JCPDS 04-0850). Esta última fase se forma debido a la reducción de las especies Ni^{3+} que están dentro la estructura a Ni^0 .

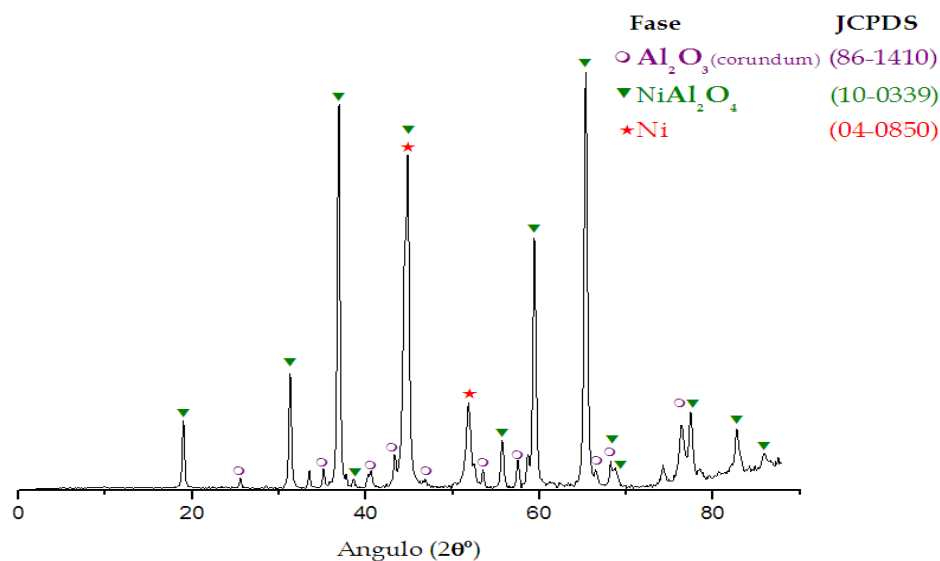


Figura 20. Difractograma del catalizador comercial reducido.

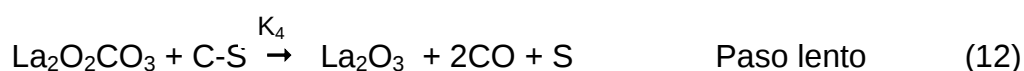
(Base de Datos JCPDS-ICDD)

V.2.3.3.DRX de los precursores catalíticos después de reacción.

En la figura 21 se muestra a manera de ejemplo, el difractograma del sólido $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ni}_{0,97}\text{Rh}_{0,03}\text{O}_3$. Se observa claramente la presencia de tres fases, una de ellas correspondiente al óxido de lantano La_2O_3 con sus picos principales en $2\theta=29,7^\circ$; $39,6^\circ$; $46,4^\circ$; $55,6^\circ$; $60,1^\circ$; $77,7^\circ$; 80° ; y $83,9^\circ$ (JCPDS 83-1344), la otra al dioxomonocarbonato de lantano $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ con sus picos principales en $2\theta=21^\circ$; $22,9^\circ$; $26,8^\circ$; $29,7^\circ$; $30,7^\circ$; $36,7^\circ$; $42,6^\circ$; $44,6^\circ$; $50,3^\circ$; $54,4^\circ$; $67,8^\circ$; $68,3^\circ$ y $83,9^\circ$ (JCPDS 83-1344) y finalmente se observa la presencia de la fase de Ni^0 metálico con sus picos principales en $2\theta=44,6^\circ$; $51,8^\circ$ y $76,4^\circ$ (JCPDS 04-0850).

Para la formación de la especie dioxomonocarbonato de lantano $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en esta reacción y su papel en la disminución de carbón sobre los catalizadores, se han

propuesto varios esquemas [73]. Recientemente J.F. Múnera y col. [22] propusieron el siguiente mecanismo, utilizando como catalizados Rh/La₂O₃.



En este mecanismo el metano se adsorbe reversiblemente sobre la especie metálica S (sitio activo) para formar S-CH₄ (reacción 9). El craqueo térmico de la especie S-CH₄ va acompañado de la liberación de hidrógeno y la adsorción de carbón en la superficie metálica (reacción 10). El CO₂ reacciona rápidamente con el soporte La₂O₃ para producir dioxomonocarbonato de lantano (reacción 11), el cual reacciona lentamente con el carbón adsorbido sobre la superficie metálica para producir CO y regenerar el soporte La₂O₃ y los sitios metálicos activos del catalizador. Se estima que esta reacción ocurre probablemente en la interfase entre el metal y el soporte.

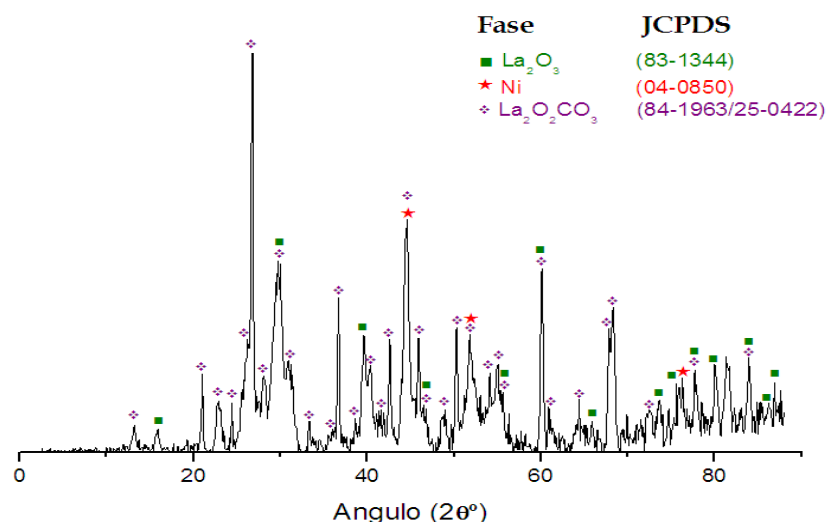


Figura 21. Difractograma del catalizador La_{0.97}Ce_{0.03}Ni_{0.97}Rh_{0.03}O₃ después de reacción (Base de Datos JCPDS-ICDD).

La cantidad de carbón depositado sobre el catalizador depende de la velocidad relativa con que ocurran las reacciones 9 y 11. E. Pietri y col.[55], observaron mediante microscopia electrónica que la fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ parece encapsular como un fino velo a las partículas metálicas de níquel, previniendo una rápida desactivación del catalizador.

V.2.3.4. Estimación del diámetro de partícula promedio de los precursores en condición de calcinados y reducidos.

La técnica de DRX además de aportar información acerca de la estructura cristalina y pureza de los sólidos, es una herramienta para estimar el tamaño de los cristales asociados a una especie, calculados a partir de la ecuación de Scherrer (ec.26). En la tabla 14 y 15 se muestran las fases encontradas en los patrones de DRX de los diferentes precursores, en condición de sólidos calcinados y reducidos, igualmente se muestra el diámetro de las partículas asociadas a estas fases. Todos estos cálculos se realizaron utilizando la línea de difracción de mayor intensidad vinculada a la fase correspondiente.

Tabla 14. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de calcinados y fases principales asociadas.

Precursor catalítico	Fases principales (calcinado)	Dp (calcinado) nm
LaNiO ₃	LaNiO ₃	13
La _{0.99} Ce _{0.01} NiO ₃		13
La _{0.97} Ce _{0.03} NiO ₃		11
La _{0.95} Ce _{0.05} NiO ₃		10
La _{0.9} Ce _{0.1} NiO ₃		10
24NiIMP/La ₂ O ₃	LaNiO ₃	17
	NiO	16

En la tabla 14 se puede observar que el diámetro de las partículas provenientes de la serie de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ en condición de calcinados, poseen un menor tamaño que la obtenida a través del sólido $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$, lo cual se debe esencialmente al método de síntesis, ya que el proceso de impregnación de un soporte por lo general no ocurre de forma homogénea, a lo que se suma la sinterización de las partículas metálicas durante el proceso de calcinación, en este caso del Ni. Podemos observar además, que a medida que aumenta el contenido de Ce dentro de la estructura tipo perovskitas, el ancho de los picos aumenta ligeramente, por lo que el tamaño del cristal se hace progresivamente más pequeño. Este resultado concuerda con lo reportado por Y. Cui y col. [70].

Tabla 15. Estimación del diámetro de la partícula metálica de los catalizadores en condición de reducidos.

Precursor catalítico	Fases metálicas	Dp metálica (nm)
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	Ni^0	12
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$	Ni^0	9
	Rh^0	-----
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$	Ni^0	9
	Rh^0	11
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	Ni^0	8
	Rh^0	15

En la tabla 15 se muestran las fases encontradas en los patrones DRX y el diámetro de partícula metálica de la serie de óxidos $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ en condición de reducidos. Si observamos los valores encontrados para el Ni^0 vemos que pareciese existir una tendencia a disminuir el tamaño de partícula del Ni al aumentar el contenido de Rh, mientras que el tamaño de las partículas de Rh aumenta. Este comportamiento podría atribuirse a un efecto promotor del rodio sobre la fase metálica de Ni^0 generada durante el proceso de reducción, debido a una reducción activada que disminuye la temperatura de reducción del Ni y por ende disminuye la posibilidad de sinterización de las partícula metálicas produciendo una mayor dispersión [67].

V.2.4. Área específica (B.E.T.).

En la tabla 16 se muestra las áreas específicas de los soportes y los precursores catalíticos en condición de calcinados.

Tabla 16. Área específica (B.E.T) para el soporte y los precursores catalíticos calcinados.

Precursor Catalítico o Soporte	Área específica (B.E.T.) (m^2/g)
LaNiO_3	3
$\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$	7
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	8
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	8
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$	12
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{NiO}_3$	14
24NiIMP/ La_2O_3	9
La_2O_3 (soporte)	10

Se observa que los precursores catalíticos presentan un área específica baja, típica de los sólidos tipo perovskitas, atribuida principalmente a la superficie externa de las partículas del precursor, la cual se aproxima a una geometría esférica, característica de materiales no porosos. Por tanto, los cambios en la superficie específica están relacionados con el tamaño de grano y de cristal [72].

En la figura 22 se observa que el área específica de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ tiende a aumentar a medida que la concentración de Ce aumenta en la estructura. Como visto en los patrones de difracción de rayos X para la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ calcinada, observamos que los picos correspondientes a la fase tipo perovskita se amplían al aumentar el grado de sustitución de La por Ce. Es así que un aumento del área específica puede atribuirse a la disminución en el tamaño de los cristales de estas estructuras [71], en concordancia con lo reportado por Y. Cui y col., [70].

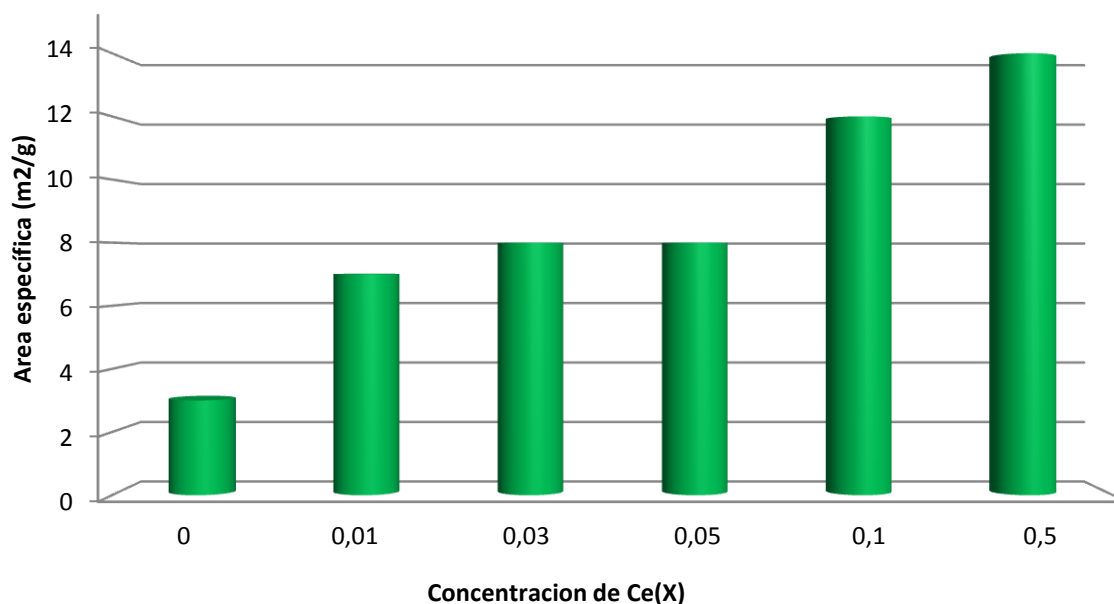
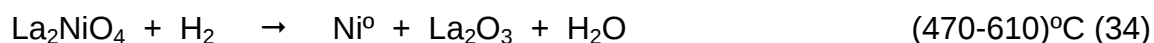
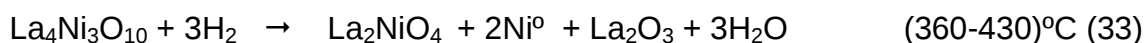
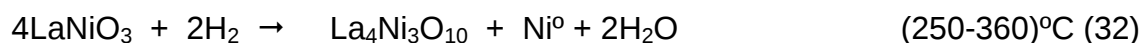


Figura 22. Efecto del contenido de Ce en el área específica de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

V.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR).

La reducción de los precursores catalíticos genera la fase activa (metal) necesaria para llevar a cabo la reacción de reformado de metano, por tanto, es de esperar que el comportamiento catalítico dependa del grado de reducibilidad y de la estabilidad de la fase metálica durante reacción.

En la figura 23 se muestran los perfiles de reducción para los precursores catalíticos LaNiO_3 , $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$ y para la especie de referencia NiO . Para el sólido LaNiO_3 puede notarse que el mecanismo de reducción se lleva a cabo en tres etapas. La primera etapa ocurre entre 250°C - 454°C y corresponde a la formación de la especie $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, derivada de una reducción parcial de los iones Ni^{3+} , como se muestra en (ec.32), la segunda reducción ocurre entre 454°C - 570°C y se debe a la total reducción de las especies Ni^{3+} a Ni^{2+} formado la especie La_2NiO_4 (ec. 33), finalmente en la tercera etapa entre 570°C - 610°C las especies de Ni^{2+} se reducen a Ni^0 de acuerdo con (ec.34). Esta serie de etapas coinciden con lo reportado por G. S. Gallego y col. [71], en donde se postula el siguiente mecanismo de reducción:



El perfil de reducción observado para el sólido LaNiO_3 sintetizado en este trabajo, presentan un desplazamiento a valores de temperatura ligeramente superiores como comparado por lo reportado por G. S. Gallego y col, lo cual se puede deber a la formación de partículas más pequeñas que interaccionan fuertemente con el soporte.

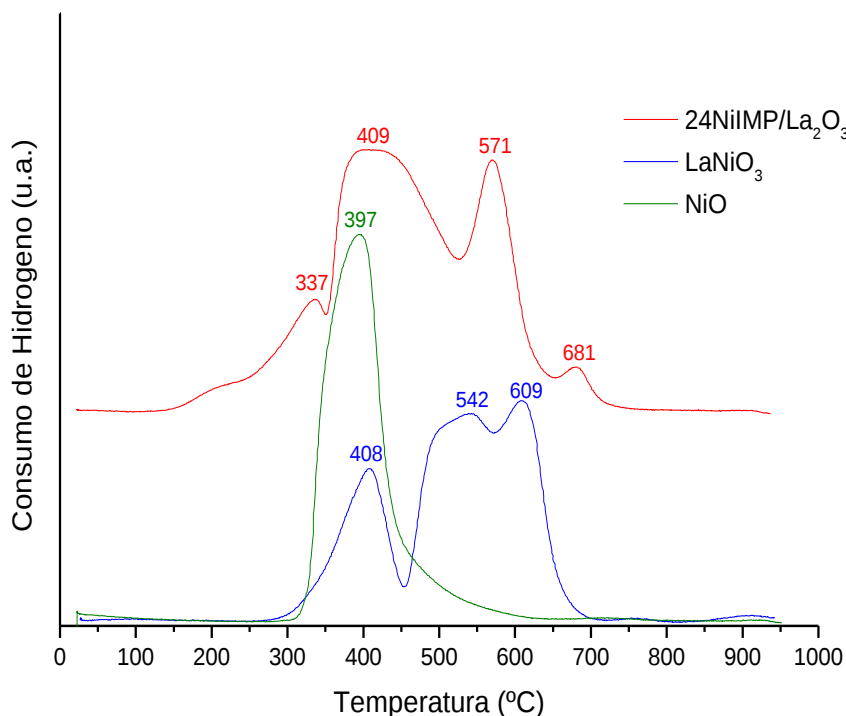


Figura 23. Perfiles de reducción para los precursores catalíticos 24NiIMP/La₂O₃; LaNiO₃ y para el sólido NiO (Referencia).

Así mismo, la figura 23 muestra el perfil de reducción para el sólido 24NiIMP/La₂O₃. Se observa cierta similitud con respecto al perfil de reducción obtenido para el óxido tipo perovskita. Como se observó en los patrones DRX para este sólido (figura 15-b), en este precursor tenemos varias fases presentes, dentro de las cuales están NiO y LaNiO₃. Es así que el primer pico de reducción entre 140°C - 353°C pudiera atribuirse a las partículas de NiO interaccionando débilmente con el soporte. El segundo pico entre 353°C - 527°C, podría ser el resultado de una reducción combinada de las partículas de NiO con mayor interacción con el soporte y las especies Ni³⁺ provenientes de la perovskita que se reducen parcialmente para producir la fase intermedia La₄Ni₃O₁₀, como visto anteriormente. Esta reducción conjunta pudiera justificar el ancho observado para este perfil de reducción ya que envuelve la reducción de varias

especies. El tercer pico entre 527°C-650°C se atribuye a la reducción de las especies Ni^{2+} a Ni^0 (ec.34). El último consumo cuyo máximo es aproximadamente 681, podría atribuirse a NiO cuyo tamaño de partícula es muy pequeño y en una fuerte interacción con el soporte. También podría relacionarse con especies de Ni y/o La remanentes dentro del sistema. Dadas las temperaturas observadas para los perfiles de reducción de la perovskita obtenida a partir del catalizador soportado, podemos inferir que éste genera partículas con una mayor interacción con el soporte comparado con las obtenidas a partir del catalizador másico.

V.2.6. Análisis Termogravimétrico (TGA).

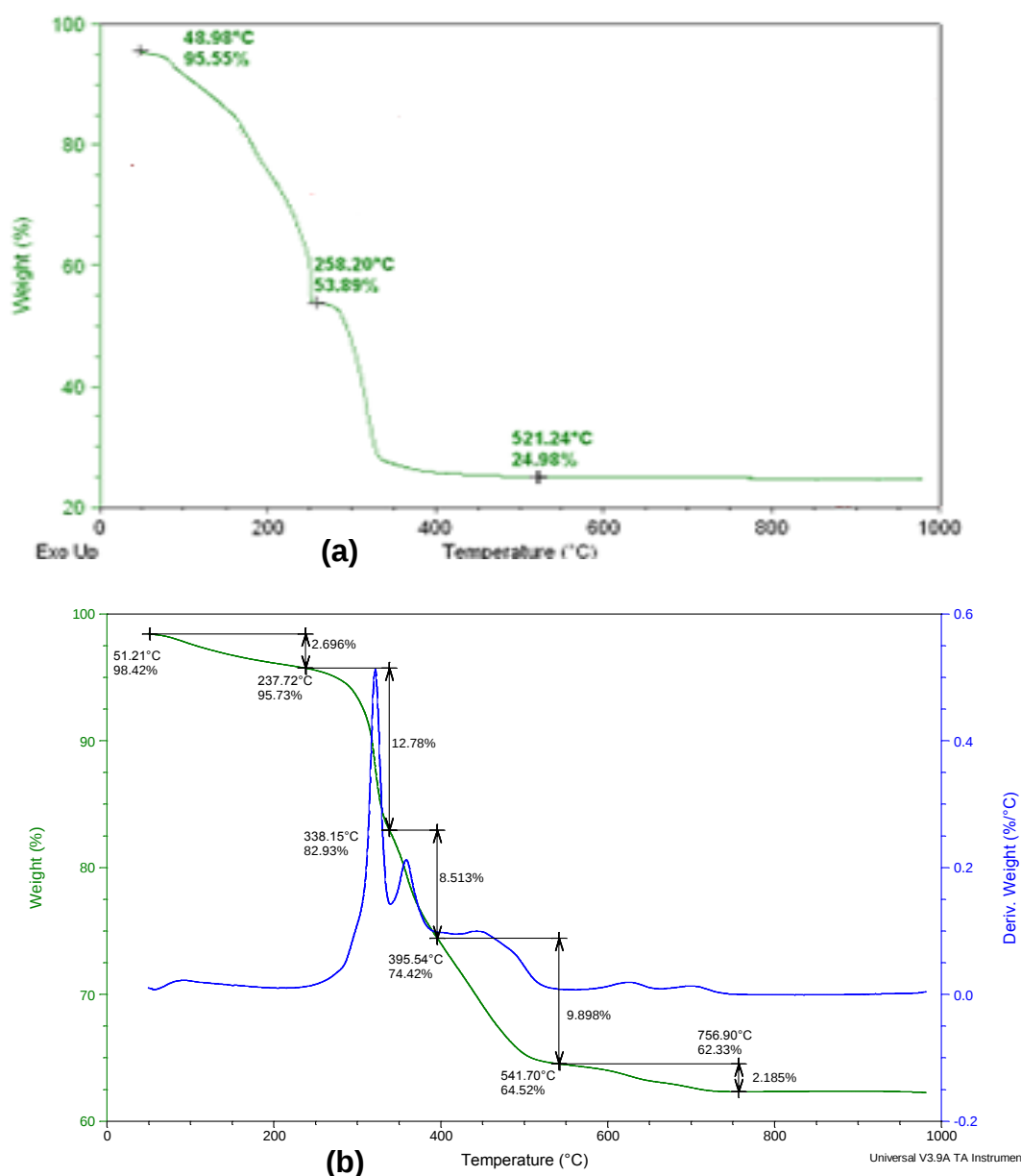
Con el propósito de determinar las mejores condiciones experimentales para realizar el proceso de calcinación de los sólidos sintetizados y evitar altas temperaturas que puedan ocasionar sinterización de la fase activa, se realizaron los análisis termogravimétrico a los sólidos sintetizados. A continuación se presentan los termogramas obtenidos.

V.2.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA) de los catalizadores frescos.

Con el propósito de correlacionar las etapas de descomposición de la sal con las obtenidas para los óxidos tipo perovskita, se presenta el análisis de TGA de la especie de partida $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En la figura 24-a se muestra el termograma de esta sal. Se observan dos pérdidas de masa. La primera ocurre en el intervalo de temperatura (50-259)°C. Este intervalo puede atribuirse a la presencia de agua vinculada a la hidratación de la sal que se pierde a bajas temperaturas (<120°C), mientras que la removida a temperaturas cercanas a 150°C puede atribuirse al agua de coordinación. La segunda pérdida se observa en el intervalo de temperatura (258-521)°C y probablemente se deba a la descomposición de los iones nitratos.

El análisis TGA del precursor de referencia $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$ se muestra en la figura 24-b. En esta se observan dos pérdidas significativas de masa, la primera de ellas ocurre en el intervalo de temperatura (49-257)°C y se vincula a la remoción de

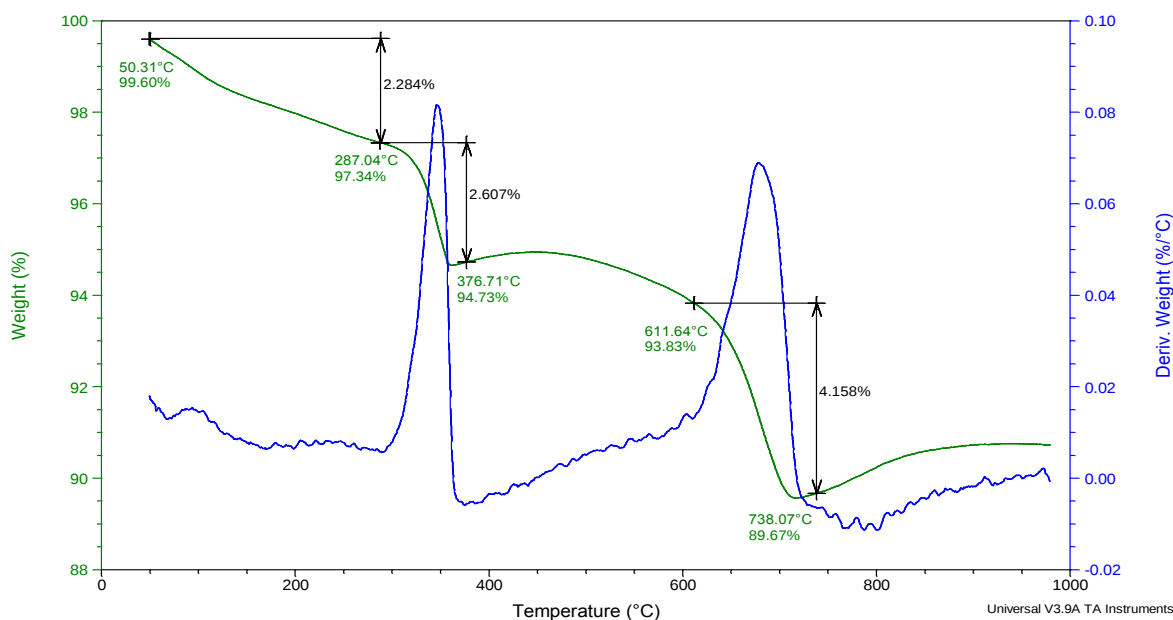
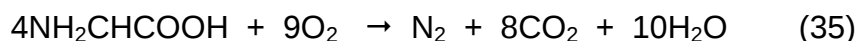
agua de hidratación y de coordinación asociadas a la sal. La segunda pérdida transcurre en un rango de temperatura entre 257°C y 540°C y se atribuye a la descomposición de los iones nitratos. Estos resultados concuerdan con lo observado en el termograma de la figura 12-a para el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Condiciones: $F_{\text{aire}}=110\text{ml/min}$, $T= (50-1000)^\circ\text{C}$, $m_{\text{muestra}}= (5-10) \text{ mg}$, rampa de calentamiento $=10^\circ\text{C/min}$

Figura 24. Análisis de TGA de los sólidos fresco:
(a) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) 24NiIMP/La₂O₃

La figura 25 muestra el análisis TGA para el precursor óxido tipo perovskita LaNiO_3 . En este análisis se observan 3 pérdidas de masa. La primera de ellas entre 51°C y 288°C asociada a la remoción del agua adsorbida en la superficie del catalizador como producto de la reacción de combustión (reacción 35), la segunda pérdida entre 288°C y 363°C puede ser atribuida a la descomposición de iones nitratos remanentes que no participaron en la reacción de combustión con la glicina, mientras que la tercera pérdida ocurrida entre 363°C y 718°C pudiera atribuirse al material carbónico que es removido por gasificación.



Condiciones: $F_{\text{aire}}=110\text{ml/min}$, $T=(50-1000)^\circ\text{C}$, $m_{\text{muestra}}=(5-10)\text{ mg}$, rampa de calentamiento $=10^\circ\text{C/min}$

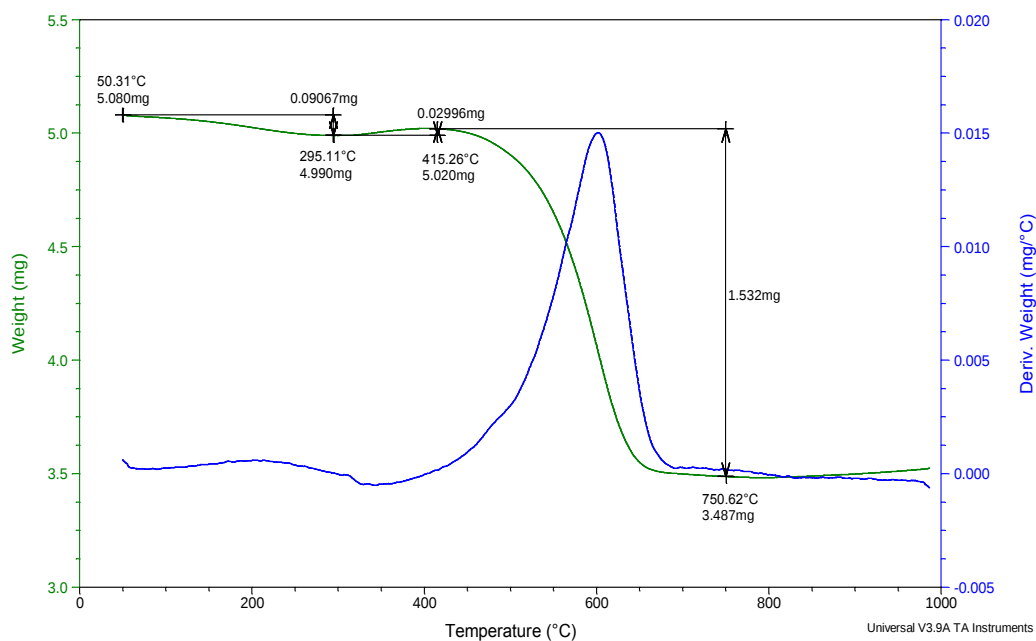
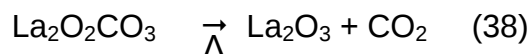
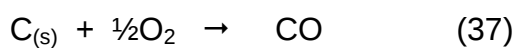
Figura 25. TGA del precursor catalítico LaNiO_3 fresco.

V.2.6.2. Determinación de la cantidad de carbón formado mediante TGA.

La cantidad de carbón generado durante los ensayos catalíticos fueron determinadas por análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica nos permite obtener una estimación acerca la cantidad del carbón depositado.

En la figura 26 se muestra el termograma para el catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ después de reacción, el cual fue utilizado para la determinación de carbón generado durante las pruebas catalíticas. Los termogramas de los demás catalizadores están incluidos en el apéndice AVI.

En el termograma que se muestra en la figura 26 se observa como primer proceso, una leve pérdida de peso entre $(50-295)^\circ\text{C}$, ésta pérdida se puede atribuir a la desorción del agua absorbida del ambiente; inmediatamente se aprecia una ligera ganancia de peso en el intervalo de temperatura $(295-415)^\circ\text{C}$ que probablemente se deba a la re-oxidación de la fase activa Ni^0 . Por último se observa un proceso de pérdida de peso en el intervalo de temperatura $(415-751)^\circ\text{C}$ que corresponde a 1.532 mg, que se puede atribuir a la gasificación del carbón, lo cual puede suceder a través de una o más de las siguientes reacciones:



Condiciones: $F_{\text{aire}}=110\text{ml/min}$, $T=(50-1000)^\circ\text{C}$, $m_{\text{muestra}}=(5-10)\text{mg}$, rampa de calentamiento $=10^\circ\text{C/min}$

Figura 26. Termograna del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ después de reacción.

En la tabla 17 se muestran los resultados de la cantidad de carbón generada durante la reacción para los catalizadores sintetizados. Se puede apreciar que el catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ fue el que generó menor cantidad de carbón. Este hecho pudiera atribuirse a una gasificación más eficiente de los depósitos carbónicos en este catalizador, por parte del óxido Ce_yO_x que a través de sus propiedades redox facilitaría esta gasificación [59]. Por otra parte, el catalizador que generó mayor cantidad de carbón fue el que contenía más Ce, es decir el catalizador $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{NiO}_3$. En los resultados de los ensayos catalíticos se explica esto más detalladamente.

Tabla 17. Cantidad carbón generado en los catalizadores después de reacción.

Serie	Precursor catalítico	mg C / mg cat.
1	LaNiO_3	1.90
	$\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$	1.88
	$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	0.86
	$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	0.90
	$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$	1.88
	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{NiO}_3$	34.90
2	$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$	0.51
	$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$	0.65
	$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	1.30
3 (*)	$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	13.80
	$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$	11.37
	$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$	5.15
4	24NiIMP/ La_2O_3	7.27
	Catalizador comercial	0.15

(*): El reformado de metano con CO_2 se llevo a cabo a 650°C

V.2.7. Ensayos catalíticos.

En investigaciones previas a este trabajo experimental se realizó la puesta a punto del sistema de reformado de metano con dióxido de carbono, en el cual se establecieron las condiciones experimentales de reacción, tales como temperatura de reacción, velocidad espacial, flujo y relaciones molares de los gases de alimentación.

Igualmente, se establecieron las condiciones del análisis cromatográfico las cuales se encuentran reportadas en la metodología experimental (capítulo 4) [32, 47,52].

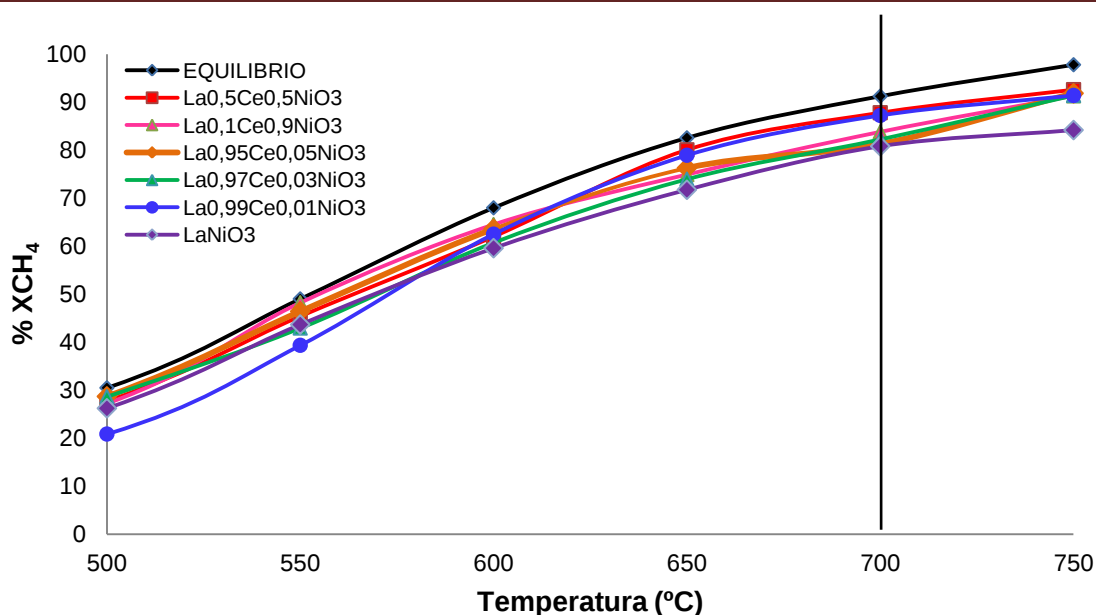
V.2.7.1. Determinación de la temperatura de reacción.

Con el propósito de determinar la temperatura de reacción más apropiada para llevar a cabo la reacción de reformado de metano con CO_2 , se realizó un estudio de la variación de las conversiones de CH_4 con la temperatura. La variación de la conversión de metano con la temperatura para cada precursor catalítico sintetizado se realizó entre $(500-750)^\circ\text{C}$, ya que la influencia de las reacciones secundarias comienza a ser menos significativa a temperaturas superiores a 500°C . Todas estas experiencias se desarrollaron de tal manera que la conversión se mantuviera alejada del equilibrio termodinámico.

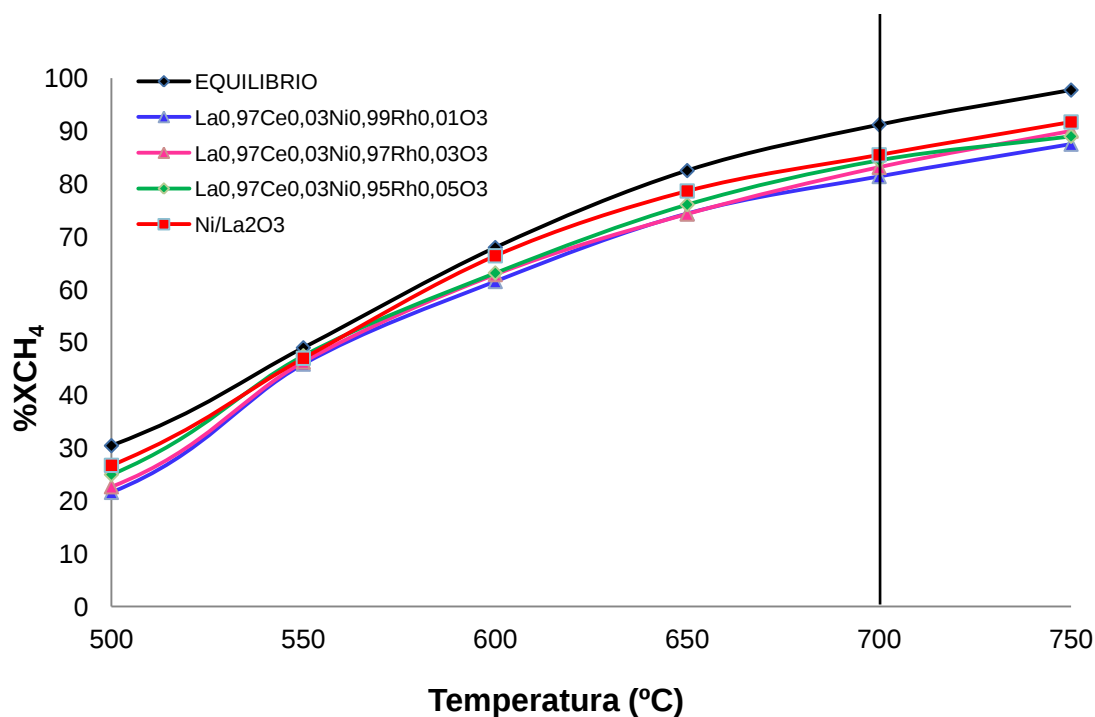
En la figura 27 se muestra la variación de la conversión de metano con la temperatura realizados para la serie de precursores catalíticos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$. En esta serie se puede observar que todos los catalizadores muestran un desempeño catalítico similar en casi todo el rango de temperaturas estudiado. Se eligió una temperatura de 700°C dado que es la menor temperatura para la cual las $\%\text{XCH}_4$ para los sólidos sintetizados se encuentran más alejada del equilibrio.

Cabe destacar que la curva de equilibrio fue generada con el programa de Simulación de Procesos PRO II, considerando todos los parámetros cinéticos y termodinámicos requeridos para la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono (reacción 5).

En la figura 28 se muestra la variación de la conversión de metano con la temperatura realizados para la serie de precursores catalíticos $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ y para el catalizador de referencia $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$.



Condiciones: $T_r=(500-700)^{\circ}\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $m_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $m_{\text{arena}}=100\text{ mg}$
Figura 27. Variación de la conversión de metano con la temperatura para la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.



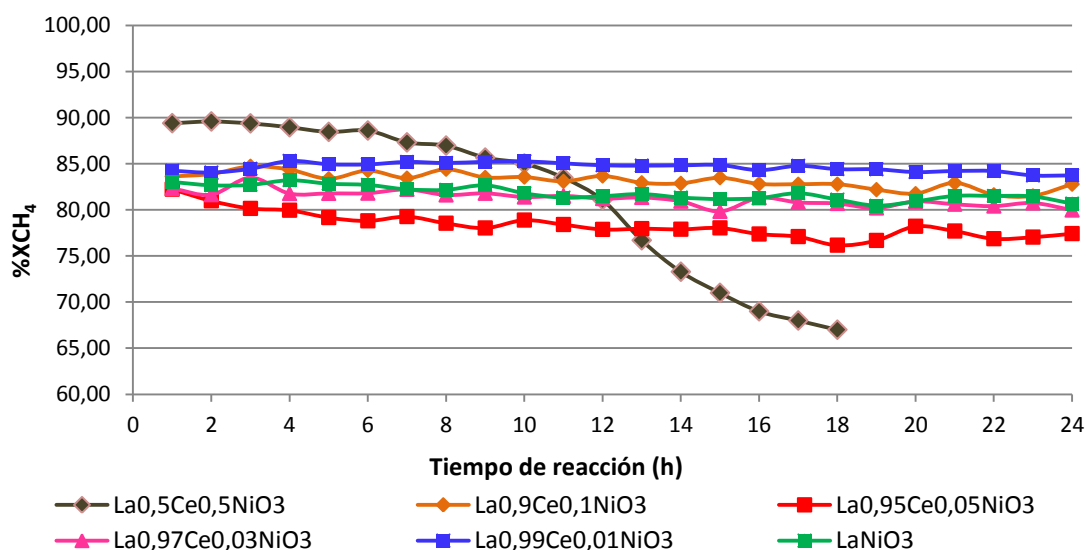
Condiciones: $T_r=(500\text{ a }750)^{\circ}\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $m_{\text{cat}}=100\text{ mg}$, $m_{\text{arena}}=100\text{ mg}$
Figura 28. Variación de la conversión de metano con la temperatura para la serie $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$.

Se observa que 700°C es la temperatura donde se aprecia mayor diferencia en las conversiones de CH₄ con respecto a la curva de equilibrio. Es por ello que esta temperatura se seleccionó para llevar a cabo los ensayos catalíticos en la reacción de reformado de metano con CO₂. Sin embargo, con la finalidad de tratar de disminuir el consumo energético de esta reacción, para el mejor catalizador de cada serie, se realizó el estudio del comportamiento catalítico también a 650°C.

V.2.7.2. Estudio catalítico de los catalizadores de la serie La_{1-x}Ce_xNiO₃.

Con la finalidad de observar el efecto que causa la sustitución del lantano por cerio en la posición A en los óxidos tipo perovskita, se trabajó inicialmente con la serie La_{1-x}Ce_xNiO₃ donde x= 0; 0.01; 0.03; 0.05; 0.1 y 0.5 y se estudió la actividad catalítica de cada precursor en la reacción de reformado seco.

En la figura 29 se muestra como varían las conversiones de metano en función del tiempo de reacción para esta primera serie de catalizadores sintetizados. El comportamiento catalítico de estos catalizadores a 24 horas de reacción se presenta en la tabla 18.



Condiciones: Tr=700 °C, Ve=24L/h.g cat, F_t=40ml/min, tr= 24h, m_{cat}=100 mg y m_{arena}=100 mg

Figura 29. Desempeño catalítico de la serie de óxido tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃.

Tabla 18. Actividades catalíticas de los catalizadores de la serie de óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			<u>mg C</u> mg cat.
	CH_4	CO_2	H_2	CO	H_2/CO	H_2/CH_4	CH_4/CO_2	
LaNiO_3	82	80	83	80	1.05	1.69	1.03	1.90
$\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$	85	79	85	80	1.07	1.74	1.05	4.52
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	80	80	81	83	0.96	1.67	0.98	0.86
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$	78	83	81	83	0.95	1.62	0.96	0.90
$\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$	83	83	84	83	1.02	1.68	1.00	1.88
$\text{La}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{NiO}_3^*$	76	90	77	89	0.84	1.79	0.87	34.90
Relaciones teóricas					1	2	1	

Condiciones: $T_r=700^\circ\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $m_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $m_{\text{arena}}=100\text{ mg}$

*: $t_r=18\text{h}$

Comparando las relaciones molares alcanzadas para los catalizadores y las relaciones molares teóricas mostradas en la tabla 18, pareciese que el reformado de metano con CO_2 no es la única reacción que está ocurriendo dentro de nuestro sistema de reacción, sino que pudiese estar ocurriendo reacciones colaterales en pequeña extensión que hacen que los valores experimentales de estas relaciones, no coincidan exactamente con los teóricos.

En esta serie de catalizadores se obtuvo en líneas generales conversiones de CO_2 relativamente superiores a las de CH_4 , con relaciones H_2/CO inferiores a 1 y una relación molar H_2/CH_4 menor al valor teórico. Este fenómeno se podría explicar si suponemos que la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (IWGS por sus siglas en ingles; reacción 39) se pudiese estar llevando a cabo en cierta extensión simultáneamente con el reformado de metano, lo cual trae como consecuencia, un aumento en la conversión del dióxido de carbono y disminución en la relación H_2/CO del gas de síntesis.



Este hecho tambien se confirma con la menor deposicion de carbón observada para los catalizadores con concentraciones de Ce igual a 0.03, 0.05 y 0.10.

Para los catalizadores LaNiO_3 y $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$ se observa en la tabla 18 una conversión de CH_4 ligeramente superior a la de CO_2 con una relación de H_2/CO y CH_4/CO_2 mayor a las relaciones teóricas esperadas. Es así que las conversiones observadas no sólo se deben a la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 para formar CO e H_2 sino además a reacciones colaterales que generan carbón como subproducto [57]:



*Favorecida Termodinámicamente

Este hecho se confirma con la mayor deposicion de carbón observada para los catalizadores $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$ (4.52 mgC/mgcat) y el catalizador LaNiO_3 (1.90 mgC/mgcat).

En lineas generales podemos decir para esta serie de catalizadores que ellos son bastantes estables con el tiempo y que poseen elevadas conversiones durante las primeras 24h de reacción, a excepción del catalizador $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{NiO}_3$, el cual presenta la más alta conversión de metano durante las primeras horas, pero también la mayor deposición de carbón y consecuentemente, la más rápida desactivación.

Tratando de explicar este resultado se realizó mediante la técnica de DRX un análisis al catalizador $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{NiO}_3$ calcinado y se encontró que la estructura tipo perovskita no se formó, en su lugar se encuentra una mezcla de los óxidos de Ni, Ce y La, lo cual explicaría la alta formación de carbón por el tamaño de partícula metálica formada. Aparentemente, este alto grado de sustitución de La por Ce no permite la formación de la estructura tipo perovskita. Este resultado concuerda con lo reportado por otros autores [60, 61, 70, 71].

Cuando se realiza la sustitución del La por Ce se observa que las conversiones de CH₄ y CO₂ al igual que la relación molar H₂/CO son similares a las obtenidas para la perovskita original LaNiO₃, esto se pudiera atribuir a la semejanza en sus cargas de Ni, tal como lo reportan J. Gallego y col.,[68]. Sin embargo, al comparar la cantidad de carbón depositado para cada catalizador, se obtienen diferencias significativas en este parámetro. Los sólidos La_{0.97}Ce_{0.03}NiO₃, La_{0.95}Ce_{0.05}NiO₃ y La_{0.99}Ce_{0.01}NiO₃ generan menor cantidad de carbón que la estructura perovskita LaNiO₃. Este hecho se atribuye a las propiedades redox del óxido Ce_yO_x, que facilitan la gasificación de los depósitos carbónicos formados durante la reacción.

En este proceso el óxido de Ce se reduce a estados de oxidación intermedios por reacción con H₂ y posteriormente se re-oxida con CO₂ para formar CO (reacción 40). El óxido en un estado de oxidación mayor luego reacciona con el carbón depositado sobre el catalizador recuperando así el estado de oxidación intermedio (reacción 41). Este proceso redox de eliminación de carbón depositado puede esquematizarse como [68]:



Esto pudiera ser otra razón por lo cual se está formando más CO que H₂. Es así que la tendencia observada para la deposición de carbón es:

La _{0.50} Ce _{0.50} NiO ₃	>	La _{0.99} Ce _{0.01} NiO ₃	>	LaNiO ₃	>	La _{0.90} Ce _{0.10} NiO ₃	>	La _{0.95} Ce _{0.05} NiO ₃	>	La _{0.97} Ce _{0.03} NiO ₃
34.90 <u>mgC</u>		4.52 <u>mgC</u>		1.90 <u>mgC</u>		1.88 <u>mgC</u>		0.90 <u>mgC</u>		0.86 <u>mgC</u>
mg cat		mg cat.		mg cat.		mg cat.		mg cat.		mg cat

El comportamiento catalítico de los catalizadores de la serie La_{1-x}Ce_xNiO₃, pareciese indicar entonces que existe un valor óptimo en el grado de sustitución de Ce en la estructura tipo perovskita LaNiO₃. De acuerdo a la actividad, selectividad,

estabilidad y la deposición de carbón, se determinó que el Ce mejora la actividad catalítica cuando el grado de sustitución x se encuentra en el rango $0,03 \leq x \leq 0,1$.

La menor deposición de carbón se obtuvo para los catalizadores $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ y $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$. El catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ exhibió mayores conversiones de CH_4 y CO_2 durante las 24h de reacción acompañado de una baja deposición de carbón. Dado que mediante la técnica DRX se determinó que la estructura $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ posee un alto grado de homogeneidad, cristalinidad y tamaños de partículas pequeños, tanto en su forma reducida como calcinada (tabla 14 y 15) se determinó que el mejor catalizador de la serie con Ce es $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$.

Con el mejor catalizador de esta serie, se procedió a sustituir Rh en diferentes concentraciones en la posición B de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$.

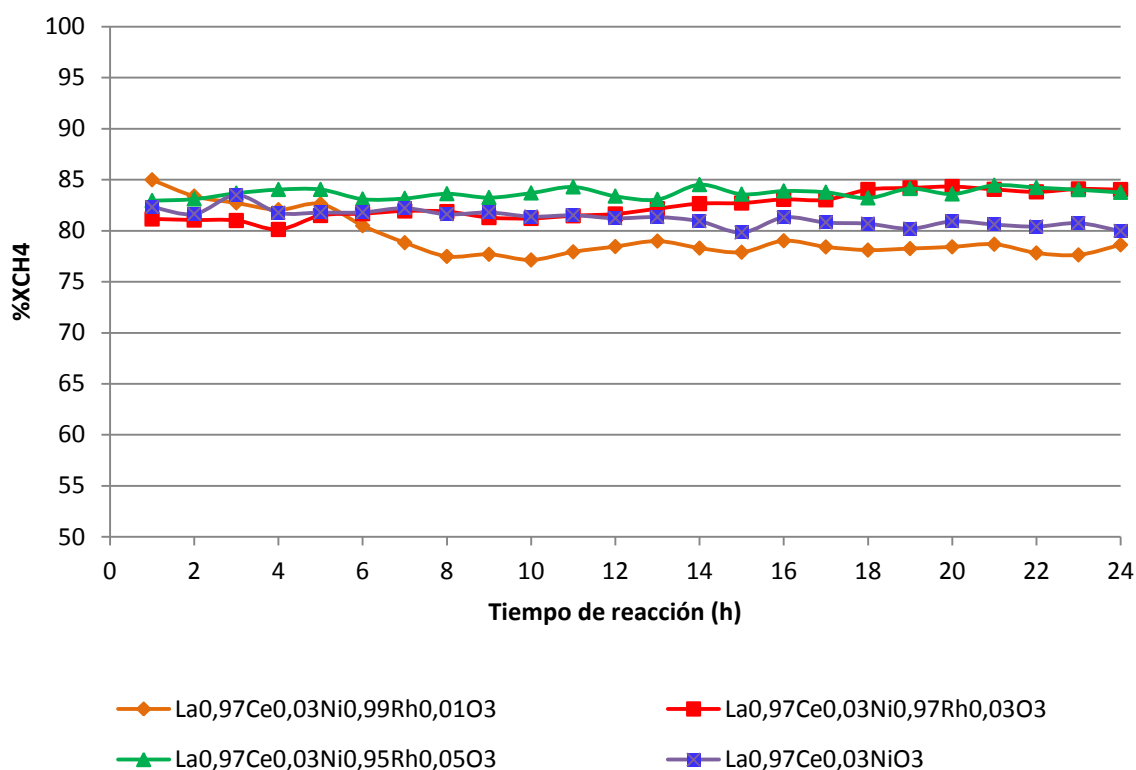
V.2.7.3. Estudio catalítico de los catalizadores de la serie $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$.

Una vez determinado el mejor catalizador de la serie anterior se estudió el efecto que causa el sustituir parte del Ni por rodio en la posición B de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$, con $y=0.01$; 0.03 y 0.05 en la reacción de reformado seco de metano.

En la figura 30 se presenta las conversiones de metano en función del tiempo de reacción para la serie de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$. El comportamiento catalítico de estos catalizadores a 24 horas de reacción se presenta en la tabla 19.

Se observa que la mayoría de los sólidos se mantienen estables durante las 24 horas de reacción. El catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$ con el menor contenido de Rh, sufre una desactivación de $\sim 8\%$.

Todos los sólidos presentan conversiones de CH_4 y CO_2 , prácticamente iguales, con relaciones de H_2/CO cercanas a la unidad, indicando que está ocurriendo mayoritariamente la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, como se observa en los resultados de la tabla 19.



Condiciones: $T_r=700^\circ\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $m_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $m_{\text{arena}}=100\text{ mg}$

Figura 30. Desempeño catalítico de los catalizadores de la serie $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$,

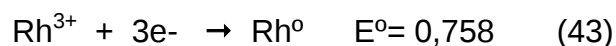
Tabla 19. Actividades catalíticas de los catalizadores de la serie de óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			mg C mg cat.
	CH_4	CO_2	H_2	CO	H_2/CO	H_2/CH_4	CH_4/CO_2	
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	81	81	81	83	0.96	1.67	0.98	0.86
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$	79	81	83	85	0.98	1.72	0.98	0.51
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$	82	84	85	87	0.98	1.74	0.98	0.65
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	84	86	83	87	0.95	1.73	0.99	1.30

Condiciones: $T_r=700^\circ\text{C}$, $V_r=24\text{L/h.g cat}$, $F_r=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $m_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $m_{\text{arena}}=100\text{ mg}$

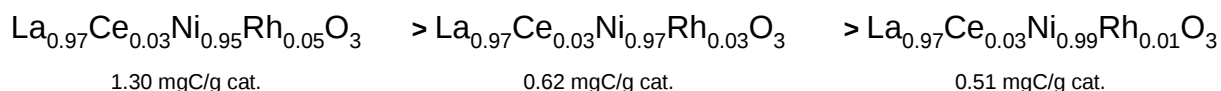
En el caso de los catalizadores con concentraciones de rodio igual a 0.03 y 0.05, se observó un incremento en el desempeño catalítico a medida que transcurría el tiempo de reacción. Esto se puede atribuir a que las especies de Rh contribuyen a que las especies de Ni se mantengan reducidas durante toda la reacción y/o a una mayor dispersión ocasionada por la formación de aglomerados metálicos Ni-Rh durante la etapa de activación y que por efectos sinérgicos mejoran la actividad catalítica, evitando la sinterización de las partículas de Ni durante la reacción [74,75].

Las especies de Rh^{3+} poseen una mayor reducibilidad en comparación con los iones Ni^{2+} , tal como lo demuestran sus potenciales de reducción.



Este comportamiento permite que las especies Rh^0 formadas faciliten la reducción de los iones Ni^{3+} vía “spillover” desde la fase Rh^0 , tal como lo reportan M.E. Rivas y col.,[57].

En cuanto a la deposición de carbón para los catalizadores de esta serie con Rh, se observó la siguiente tendencia:

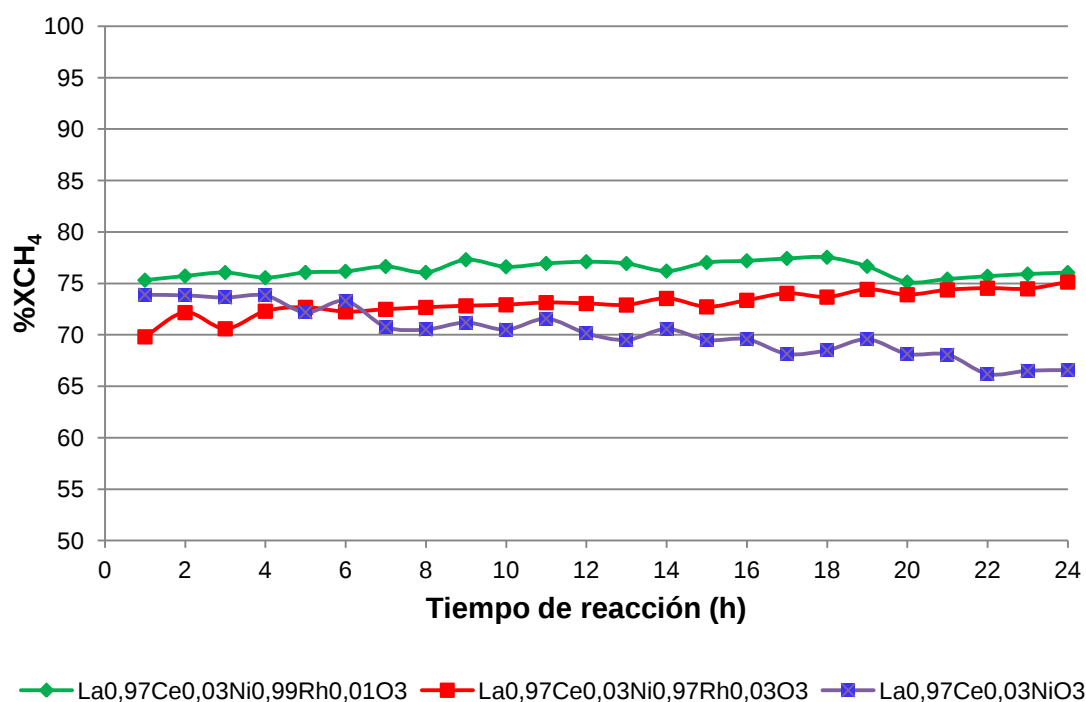


El catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ con mayor contenido de Rh produjo una mayor deposición de carbón, lo cual podría ser atribuido a una mayor concentración de Rh en la superficie del mismo. Como reportado por M.E. Rivas y col.[67], el Rh° superficial favorece la disociación de las moléculas de CH_4 para generar H_2 y C, si bien no produce desactivación aun cuando se acumula una gran cantidad de carbón en la superficie. Este comportamiento se puede justificar en términos de la interacción Rh° - Ni° , de manera que, las partículas de Ni° producidas a bajas temperaturas por la presencia de Rh, promueven la formación de nanotubos de carbono. Conforme al mecanismo de formación de nanotubos de carbón, a medida que los nanotubos se forman, arrastran consigo las partículas Ni° , lo que hace que estas se mantengan siempre expuestas de forma que la reacción se mantiene sin producir desactivación aparente.

En cuanto a los catalizadores con concentraciones de Rh de 0.01 y 0.03 vemos que estos disminuyeron la cantidad de carbón depositado en comparación al catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$, producto de las propiedades del Rh. Estos dos sólidos no tienen diferencias significativas en cuanto a sus actividades catalíticas, selectividades, ni diámetros de las partículas de Ni° encontradas después de reducción (tabla 15) que permita establecer cuál de ellos es el mejor catalizador de la serie. La diferencia observada ocurre en cuanto a la deposición de carbón ya que el sólido $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ produjo una mayor cantidad de carbón con respecto al sólido $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$. Por tal motivo, se realizó estudios de estos sólidos en la reacción de reformado de metano con CO_2 a 650 °C para poder tener un criterio a la

hora de comparar y distinguir cual es el mejor catalizador según su actividad, selectividad, estabilidad y formación de carbón generada.

En la figura 31 se muestra la variación de las conversiones de metano en función del tiempo de reacción en el reformado seco de metano a una temperatura de 650°C para la serie de óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ con $y = 0; 0,01$ y $0,03$. El comportamiento catalítico de estos catalizadores a 24 horas de reacción se presenta en la tabla 20.



Condiciones: $T_r=650^\circ\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $m_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $m_{\text{arena}}=100\text{ mg}$

Figura 31. Desempeño catalítico de los catalizadores de la serie $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ a una T_r : 650°C.

En esta serie de catalizadores, se observa un ligero aumento en el desempeño catalítico para el sólido $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ a medida que transcurre el tiempo de reacción, mientras que para el catalizador sin Rh, $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$, su conversión disminuye lentamente.

Como se explicó anteriormente, este comportamiento se puede atribuir a que las especies Rh^0 formadas contribuyen a que las especies de Ni^0 se mantengan reducidas vía “spillover” durante toda la reacción.

Tabla 20. Actividades catalíticas de los catalizadores de la serie de óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ a una Tr: 650°C.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			mg C mg cat.
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$	67	73	71	79	0.91	1.56	0.90	13.85
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$	76	72	82	80	1.03	1.63	1.05	11.37
$\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$	75	79	78	82	0.95	1.67	0.95	5.15

Condiciones: Tr=650 °C, Ve=24L/h.g cat, F_t=40ml/min, tr= 24h, m_{cat}=100 mg y m_{arena}=100 mg

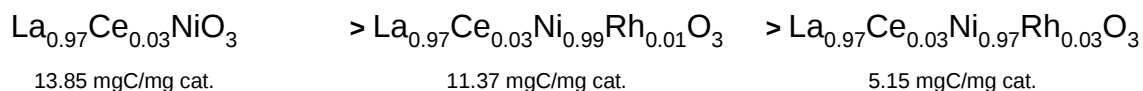
Como se muestra en la tabla 20, con los catalizadores $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ y $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ se obtuvieron relaciones molares H₂/CO y CH₄/CO₂ ligeramente mas bajas de la unidad a lo esperado, lo cual pudiera atribuirse a la ocurrencia, en pequeña proporción, de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (reacción 39), lo cual ocasiona una disminución en los moles de H₂ para formar CO y H₂O.

Podemos observar también en esta tabla que a temperaturas más bajas la formación de carbón se incrementa para todos los sólidos de la serie, esto debido en parte a que empiezan a favorecerse en mayor proporción las reacciones colaterales que generan como producto principal el carbón, es decir, reacciones tales como la de

Bouduard (reacción 14) que está favorecida a bajas temperaturas y la reacción de descomposición directa del metano (reacción 15)

El catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$ muestra un desempeño catalítico similar al catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$, pero parte de la conversión de metano está dirigida hacia la formación de carbón.

El orden en cuanto a la formación de carbón a 650°C es:



Es así que el orden en actividad hacia la reacción de reformado de CH_4 con CO_2 para formación de CO e H_2 , sigue una tendencia exactamente inversa a la anterior.



Dado el menor tamaño de la partícula metálica, la baja deposición de carbón y elevada actividad catalítica del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ en la reacción de reformado seco de metano tanto a 650°C como a 700°C, en comparación al catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$, se estableció que dicho catalizador es el mejor de la serie con Rh.

V.2.7.4. Catalizador de referencia y catalizador comercial.

En la tabla 21 se presentan los resultados del comportamiento catalítico del catalizador de referencia $24\text{NiIMP/La}_2\text{O}_3$ sintetizado por el método de impregnación por humedad incipiente y el catalizador comercial.

De nuevo se observa en estos sólidos que la reacción predominante es el reformado seco de metano. El catalizador de referencia 24NiIMP/La₂O₃ mostró una mayor conversión de metano en comparación con el catalizador comercial. Esta alta conversión puede atribuirse a una mayor contribución de la reacción de craqueo de metano para formar carbón, lo que podría indicar un tamaño de partícula metálica mayor para este catalizador, favoreciendo la formación de coque. La elevada formación de carbón se puede atribuir también al fenómeno de sinterización de las partículas de níquel sobre un soporte con un área específica de tan sólo 10 m²/g y un alto contenido de níquel.

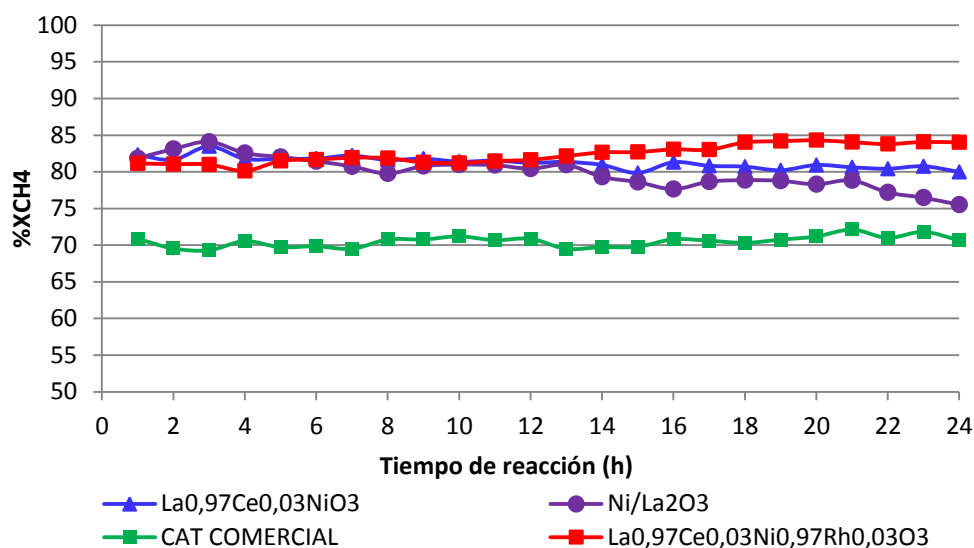
Tabla 21. Actividad catalítica del catalizador de referencia y catalizador comercial.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			mg C mg cat.
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	
24NiIMP/La ₂ O ₃	78	76	78	77	1.03	1.55	1.01	7.27
Comercial	71	73	78	84	0.92	1.56	0.98	0.15

Condiciones: Tr=700 °C, Ve=24L/h.g cat, F_i=40ml/min, tr= 24h, m_{cat}=100 mg y m_{arena}=100 mg

Si observamos los valores de cantidad de carbón formado para cada catalizador (tabla 21) podemos notar que el catalizador comercial, el cual presenta una menor conversión, también presenta una baja tendencia hacia la formación de carbón.

En la figura 32 se presentan como varían las conversiones de metano con el tiempo de reacción para el catalizador La_{0.97}Ce_{0.03}Ni_{0.97}Rh_{0.03}O₃, La_{0.97}Ce_{0.03}NiO₃, el catalizador de referencia y el comercial. Se observa que el catalizador 24%Ni/La₂O₃ presenta indicios de desactivación a lo largo de la reacción de reformación seca producto de la formación del carbón. Los demás catalizadores se observan estables durante las 24 horas de reacción.



Condiciones: $T_r=700^{\circ}\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $m_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $m_{\text{arena}}=100\text{ mg}$

Figura 32. Desempeño catalítico de los catalizadores de referencia y los óxidos tipo perovskita.

Es interesante observar que el catalizador comercial tiene una tendencia comparable a los precursores tipo perovskita para la formación de carbón. Este hecho, se puede atribuir a que se desconoce la composición química que presenta el catalizador comercial en relación al óxido tipo perovskita. Dado que desconocemos la concentración de Ni dentro del catalizador comercial en comparación a la carga de éste en los precursores catalíticos sintetizados, no podemos comparar los resultados obtenidos. Sin embargo, podemos concluir que la actividad de este catalizador comercial es aproximadamente 10% menor que los catalizadores sintetizados, evidenciándose un mejor desempeño catalítico al utilizar precursores tipo perovskita en el reformado seco de metano.

Basándonos en todos los resultados podemos decir que el catalizador $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ni}_{0,97}\text{Rh}_{0,03}\text{O}_3$ sintetizado es el que presenta la mayor actividad catalítica, ya que presenta la mayor conversión, estabilidad, selectividad y una menor formación de carbón.

VI. CONCLUSIONES

- El método de síntesis empleado en este trabajo especial de grado, permitió la obtención de óxidos tipo perovskitas de diversas composiciones metálicas, con un alto grado de homogeneidad, cristalinidad y pureza. Esto se evidencia por los resultados obtenidos mediante los análisis de difracción de rayos X, infrarrojo y área específica, para las cuales se obtuvieron los patrones característicos de estos sólidos.
- Mediante el barrido de temperatura de los sólidos sintetizados se determinó que la temperatura óptima de reacción basada en la selectividad, conversión y deposición de carbón, para la reacción del reformado seco de metano sobre estos sólidos es de 700°C.
- A partir de la técnica de rayos X se pudo observar cambios estructurales en los sólidos cuando están en estado fresco, reducidos y después de reacción, observándose los picos característicos de un óxido tipo perovskita en estado fresco y la aparición de Ni en forma metálica sobre La_2O_3 en el sólido reducido. Después de reacción se observó la presencia de la fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ a la cual se le atribuye la estabilidad catalítica y la poca desactivación observada para estos sólidos durante las 24 horas de reacción.
- Los valores del diámetro de partícula metálica obtenidos por la ecuación de Scherrer para los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ se encuentran en un rango de 8-12 nm para las partículas de Ni° y entre 11-15 nm para las partículas de Rh° .

- Se observó que las áreas específicas aumentan ligeramente a medida que se sustituye La^{3+} por el Ce^{4+} , lo cual podría confirmar la incorporación del Ce en la estructura tipo perovskita.
- En el reformado seco de metano se encontró que la actividad catalíticas mejora cuando en el óxido tipo perovskita LaNiO_3 se sustituyen parte del lantano por cerio, obteniéndose una alta actividad catalítica, acompañada de una baja deposición de carbón. Se encontró una sustitución óptima para $x = 0,03$.
- Se pudo observar que en la estructura tipo perovskita LaNiO_3 existe un límite estructural de sustitución del catión La por Ce. El límite encontrado en este trabajo fue para valores de $x < 0.5$. Para valores superiores a 0.5 se obtiene una mezcla de óxidos que originan bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo, una alta deposición de carbón.
- La presencia del Ce en las estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ pareciese impedir la formación de carbón sobre estos catalizadores, impartiendo una alta estabilidad en el tiempo. Este hecho pudiera atribuirse a un proceso de gasificación más eficiente de los depósitos carbónicos por parte de los óxidos Ce_yO_x a través de sus propiedades redox.
- Se encontró que las conversiones de CH_4 y CO_2 no presentan un comportamiento lineal sobre los sólidos de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ en relación a la cantidad de Ce y Rh intercambiado en la estructura.
- Se observó que al incorporar Rh a los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{NiO}_3$ se mejora la reducibilidad del Ni debido al efecto "spillover" o reducción activada.

- La incorporación de Rh en los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{NiO}_3$ pareciese promover la dispersión metálica y retardar la sinterización de las partículas de Ni.
- Los precursores catalíticos tipo perovskita son más activos en el reformado seco de metano que los catalizadores de referencia y comercial bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo.
- El catalizador que contiene una concentración de $x = 0,03$ de Rh mostró el mejor desempeño catalítico de toda la serie de catalizadores sintetizados con una baja deposición de carbón bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo.

VII. RECOMENDACIONES

- Realizar análisis de microscopia electrónica a las muestras frescas, reducidas y después de reacción, con el fin de observar los cambios originados en la estructura en cada caso, el grado de dispersión metálica, el tamaño de partícula metálica y el tipo de carbón formado.
- Realizar el análisis de TPR a los sólidos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Rh}_y\text{O}_3$ a fin de observar los cambios en el estado de oxidación que sufren los metales y comparar la temperatura de reducción entre estas estructuras.
- Realizar estudios de XPS para confirmar y determinar los estados de oxidación y las fases formadas durante los procesos de reducción y reacción de estos óxidos y a través de esta información determinar la influencia de cada metal presente dentro de la estructura sobre la actividad catalítica.
- Sintetizar mediante el método sol-gel técnica de la glicina catalizadores tipo perovskitas con diferentes cargas de metales nobles: platino, rutenio, paladio e iridio, con el propósito de determinar su influencia en la actividad catalítica y encontrar una relación óptima que permita un máximo rendimiento catalítico.
- Ensayar los catalizadores con mejor desempeño catalítico en otras reacciones de reformado de metano.
- Sintetizar mediante otro método sol-gel, por ejemplo, la técnica de alcóxidos metálicos, los catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina de tal manera de comparar las técnicas a través de la cristalinidad, pureza y actividad catalítica alcanzada por los sólidos.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] [http:// www.bp.com](http://www.bp.com) (17/04/2011).
- [2] La Industria Venezolana de los Hidrocarburos, Tomo I, Ediciones CEPET, Centro de Formación y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus filiales, 1989.
- [3] www.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/mercado.html (18/04/2011).
- [4] E. Barbieri; “El pozo ilustrado” 4^{ta} Edición. Editorial FONCIED, PDVSA, Caracas
- [5] M. Martínez “Ingeniería de gas, principios y aplicaciones. Deshidratación del gas natural” Ingenieros Consultores, SRL, Maracaibo, Venezuela. 1998.
- [6] <http://www.enagas.gob.ve/info/gasnatural/> (17/04/2011)
- [7] <http://www.innergy.cl/quees.htm> (17/04/2011)
- [8] <http://www.monografias.com/trabajos45/mercado-gas-peru/mercado-gas-peru2.shtml> (23/04/2011)
- [9] http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespectostecnicos/gasnatural/queeselgas.html (18/04/2011)
- [10] <http://www.analitica.com/va/economia/opinion/5020100.asp> (25/04/2011)
- [11] <http://blogpetrolero.blogspot.com/2009/06/cuenca-oriental-de-venezuela-parte-i.html>. (26/04/2011)
- [12] J. H. Lunsford, Catalysis Today, 63 (2000) 165-174.
- [13] J. R. Anderson, Applied Catalysis, 47 (1989) 177-196.
- [14] P. Florez, Trabajo Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas-Venezuela, 2007.
- [15] J. R. Rostrup- Nielsen, Catalysis Today, 63 (2000) 159-164.
- [16] H. Xu, Q. Ge, S. Hou, C. Yu, M. Ja, Studies in Surface Science and Catalysis, 136 (2001) 33-38.
- [17] K. Aasberg-Petersen, J. H. Bak Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjaer, P. S. Christensen, C. S. Nielsen, S. E. L. Winter Madsen, J. R. Rostrup-Nielsen, Applied Catalysis A:General, 221 (2001) 379-387.
- [18] L. S. Neiva, L. Gama, Brazilian Journal of Petroleum and gas, Federal University

- of Campina Grande, 4 (2010) 119-127.
- [19] J. Ross, *Catalysis Today*, 100 (2005) 151-158.
- [20] M. Marchionna, R. Patrini, D. Sanfilippo, A. Paggini, F. Giavazzi, L. Palegrini, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 136 (2001) 489-494.
- [21] J.H. Edwards, A. M. Maitra, *Fuel Processing Technology*, 42 (1995) 269-289.
- [22] J.F. Múnera, S. Hirsuta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D. Vargas, M. Schmal, *Journal of Catalysis*, 245 (2007) 25-34.
- [23] H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, N. Abatzoglou, P. Rowntree, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 850-855.
- [24] M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, *Applied Catalysis A: General*, 179 (1999) 247-259.
- [25] S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *Catalysis Today*, 23 (1995) 3-15.
- [26] S. T. Ceyer, Q. Y. Yang, M.B. Lee, J.D. Beckerle, A.D. Johnson, *Studies in Surface Science and Catalysis* 36 (1988) 51-66.
- [27] J. Armor, D. Martenak, *Applied Catalysis A: General*, 206 (2001) 231–236.
- [28] A. Fonseca, E. M. Assaf, *Journal of Power Sources*, 142 (2005) 154-159.
- [29] T. Borowiecki. *Applied Catalysis* 4 (1982) 223-231.
- [30] T. Borowiecki. *Applied Catalysis* 10 (1984) 273-289.
- [31] M. Haghighi, Z. Sun, J. Wu, J. Bromly, H. L. Wee, E. Ng , Y. Wang, D. Zhang, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 (2007) 1983–1990.
- [32] A. Castro, Trabajo Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2005.
- [33] J. R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 38-49.
- [34] J. Guo, H.Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Applied Catalysis A: General*, 273 (2004) 75-82.
- [35] J. B. Wang, Y. Wu, T Huang, *Applied Catalysis A: General*, 272 (2004) 289-298.
- [36] L. S. Lobo, D. L. Trimm, J. L. Figueiredo, *Procedings of the 5th International Congress on Catálisis*, Palm Beach, 2 (1972) 1125-1133.

-
- [37] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft., *Catalysis Today*, 13 (1992) 417-426
- [38] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J.M.D. Tascón, *Advances in Catalysis*, 36 (1998) 237-328.
- [39] P. R. Sojo, Ph. D. Thesis, Universite Manchester. Reino Unido (1984) 35-46.
- [40] F. Galasso, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1990) 115-119.
- [41] R. Bisbal, C. De Leal, A Zambrano, Y. Nglee, *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV*, 16 (2001) 61-67.
- [42] <http://ferroelectricos.com/perovskita.html> (30/04/2011)
- [43] V. M. Goldschmidt, *Skrif. Nor. Vidensk. Akad. Oslo Mat. Natur*, 8 (1926) 7-16.
- [44] Y. Chenzhou, Y. Jie, Y Lixiu, N. Y. Chen, *Chinese Science Bulletin*, 47 (2002) 458-460.
- [45] www.eldiariomontanes.es/.../16/fotos/2008376.jpg (30/04/2011)
- [46] E. J. Baran, *Catalysis Today*, 8 (1990) 133-151
- [47] I. Dávila, Trabajo Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2007.
- [48] T. Osaki, H. Masuda, T. Mori, *Catalysis Letters*, 29 (1994) 33-37.
- [49] M. Misono, E. A. Lombardo, *Catalysis Today*, 8 (1990) 133-155.
- [50] S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *Catalysis Today*, 23 (1995) 3-15.
- [51] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Academic Press, inc, 1990.
- [52] J. Caraballo, Trabajo Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2010.
- [53] P. M. Pechine, US. Patent Office, 3.330,697 (1967).
- [54] G. S. Gallego, F. Mondragón, J. Barrault, J.M. Tatibouët, C.B. Dupeyrat, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 164-171.
- [55] E. Pietri, A. Barrios, O. Gonzalez, M.R. Goldwasser, M. J. Perez-Zurita, M. L. Cubeiro, J. Goldwasser, L. Leclercq, L. Gingembre, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 136 (2001) 381-386.
- [56] C. B. Dupeyrat, G. A. S. Gallego, F. Mondragón, J. Barrault, J. M. Tatibouët,

- Catalysis Today, 107-108 (2005) 474-480.
- [57] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, A. Griboval-Constant, G. Leclercq, Applied Catalysis A : General, 344 (2007) 10-19.
- [58] G. Valderrama, M. Goldwasser, C. Urbina, J. Tatibouet, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Martínéz, Catalysis Today, 107-108 (2005) 785-791.
- [59] J. Gallego, G. S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragón., Universidad Antioquia, Facultad de Ingeniería, 52 (2010) 9-18.
- [60] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Applied Catalysis A: General, 245 (2003) 231-244.
- [61] S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Peña, J.L.G. Fierro. Applied Catalysis A: General, 311 (2006) 94–104.
- [62] S. O. Cho, S. H. Moon, Catalysis Today, 146 (2009) 148-153.
- [63] <http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html> (01/05/2011)
- [64] D. Skoog, F.Holler, T. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental" 5ta Edición. Editorial Mc Graw Hill. España 2001.
- [65] [http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/I.3%20Rafael%20Garcia\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/I.3%20Rafael%20Garcia(PDF).pdf) (01/05/2011)
- [66] T. Vaz, A.V. Salker, Materials Science and Engineering B, 143 (2007) 81–84.
- [67] M.E. Rivas, Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroquímica, UCM, Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química, Madrid, 2008.
- [68] G.S. Gallego, F. Mondragón, J.M. Tatibouët, J.Barrault, C.B. Dupeyrat. Catalysis Today 133-135 (2008) 200-209.
- [69] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, Catalysis Today, 171 (2011) 24-35.
- [70] Y. Cui, V. Galvita, L. Rihko-Struckmann, H. Lorenz, K. Sundmacher, Applied Catalysis B: Environmental, 90 (2009) 29-37.
- [71] G.S. Gallego, J.G. Marin, F. Mondragón, J. Barrault, C.B. Dupeyrat, Applied Catalysis. A: General, 369 (2009) 97-103.
- [72] R. Tan, Y. Zhu, J. Feng, S. Ji, L. Cao, Journal of Alloys and Compounds, 337

- (2002) 282-288
- [73] G. Valderrama, A.Kiennemann, M.R. Goldwasser, *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 142-148
- [74] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, *International Journal of Hydrogeno Energy*, 31 (2006) 555-561.
- [75] Z.Y. Hou, T. Yashima, *Catalysis Letters*, 89 (2003) 131-134.

APÉNDICE

Al. Cálculos de los factores de respuesta.

Los factores de respuesta se determinaron por el método de normalización de las áreas, para ello se partió de una mezcla de gases de composición conocida (CH₄, CO₂, H₂ y CO), una vez ocurrida la elución de todos los componentes se procedió a determinar las áreas de todos los picos eluidos, luego mediante la ecuación Al.1, se logro determinar los factores de respuesta del detector asociado a cada componente de la mezcla, estos factores fueron determinados relativos a la especie CO.

$$F_{ri} = \frac{C_i}{A_i} \quad (\text{Al.1})$$

En donde:

F_{ri} = factor de repuesta del componente i.

C_i = concentración del componente i.

A_i = area cromatografica del componente i.

Tabla Al.1. Factores de respuesta para cada uno de los componentes de la muestra.

Componente	Factores de respuestas
CH ₄	0.1838
CO ₂	1.6578
H ₂	0.0065
CO	1.0000

AII. Cálculos de parámetros catalíticos.

AII.1. Conversión de CH₄ (%).

$$\%Conv_{CH_4} = \left(1 - \frac{\eta_{CH_4(s)}}{\eta_{CH_4(e)}} \right) * 100 \quad (AII.1)$$

En donde:

$\%Conv_{CH_4}$ = porcentaje de conversión de CH₄.

$\eta_{CH_4(s)}$ = moles de CH₄ a la salida del reactor.

$\eta_{CH_4(e)}$ = moles de CH₄ a la entrada del reactor.

AII.2. Conversión de CO₂ (%).

$$\%Conv_{CO_2} = \left(1 - \frac{\eta_{CO_2(s)}}{\eta_{CO_2(e)}} \right) * 100 \quad (AII.2)$$

En donde:

$\%Conv_{CO_2}$ = porcentaje de conversión de CH₄.

$\eta_{CO_2(s)}$ = moles de CO₂ a la salida del reactor.

$\eta_{CO_2(e)}$ = moles de CO₂ a la entrada del reactor.

AII.3. Relación molar H₂/CO.

$$H_2/CO = \frac{\eta_{H_2(producido)}}{\eta_{CO(producido)}} \quad (AII.3)$$

En donde:

H_2/CO = Relación molar entre H₂ y el CO producido durante la reacción.

$\eta_{H_2(\text{producido})}$ = Moles de H_2 producidos durante la reacción.

$\eta_{CO(\text{producido})}$: Moles de CO producidos durante la reacción.

AII.4. Relación molar H_2/CH_4 .

$$H_2/CH_4 = \frac{\eta_{H_2(\text{producido})}}{\eta_{CH_4(\text{convertido})}} \quad (\text{AII.4})$$

En donde:

H_2/CH_4 = Relación molar entre H_2 producido y el CH_4 convertido durante la reacción.

$\eta_{H_2(\text{producido})}$ = Moles de H_2 producidos durante la reacción.

$\eta_{CH_4(\text{convertido})}$: Moles de CH_4 convertidos durante la reacción.

AII.5. Relación molar CH_4/CO_2 .

$$CH_4/CO_2 = \frac{\eta_{CH_4(\text{convertido})}}{\eta_{CO_2(\text{convertido})}} \quad (\text{AII.5})$$

En donde:

CH_4/CO_2 = Relación molar entre CH_4 y el CO_2 convertidos durante la reacción.

$\eta_{CH_4(\text{convertido})}$ = Moles de CH_4 convertidos durante la reacción.

$\eta_{CO_2(\text{convertido})}$: Moles de CO_2 convertidos durante la reacción.

AII.6. Selectividad del CO.

$$\%S_{CO} = \left(\frac{\eta_{CO(\text{producido})}}{\eta_{CH_4(\text{convertido})} + \eta_{CO_2(\text{convertido})}} \right) * 100 \quad (\text{AII.6})$$

En donde:

$\%S_{CO}$ = Porcentaje de selectividad hacia el CO.

$\eta_{CO(\text{producido})}$ = Moles de CO producidos durante la reacción.

$\eta_{CH_4(\text{convertido})}$ = Moles de CH_4 convertidos durante la reacción.

$\eta_{CO_2(\text{convertido})}$ = Moles de CO_2 convertidos durante la reacción.

AII.7. Selectividad del H_2 .

$$\%S_{H_2} = \left(\frac{\eta_{H_2(\text{producido})}}{2(\eta_{CH_4(\text{convertido})})} \right) * 100 \quad (\text{AII.7})$$

En donde:

$\%S_{H_2}$ = Porcentaje de selectividad hacia el H_2 .

$\eta_{H_2(\text{producido})}$ = Moles de H_2 producidos durante la reacción.

$\eta_{CH_4(\text{convertido})}$ = Moles de CH_4 convertidos durante la reacción.

AIII. Determinación de la cantidad de carbón de los catalizadores después de reacción.

La estimación de la cantidad de carbón se realizara mediante el análisis termogravimétrico (TGA), de los catalizadores después de la reacción, con el propósito de realizar una comparación entre los sólidos sintetizados. La deposición de carbón se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$mc/mcat = (mc) / (mi - mc) \quad (\text{AIII.1})$$

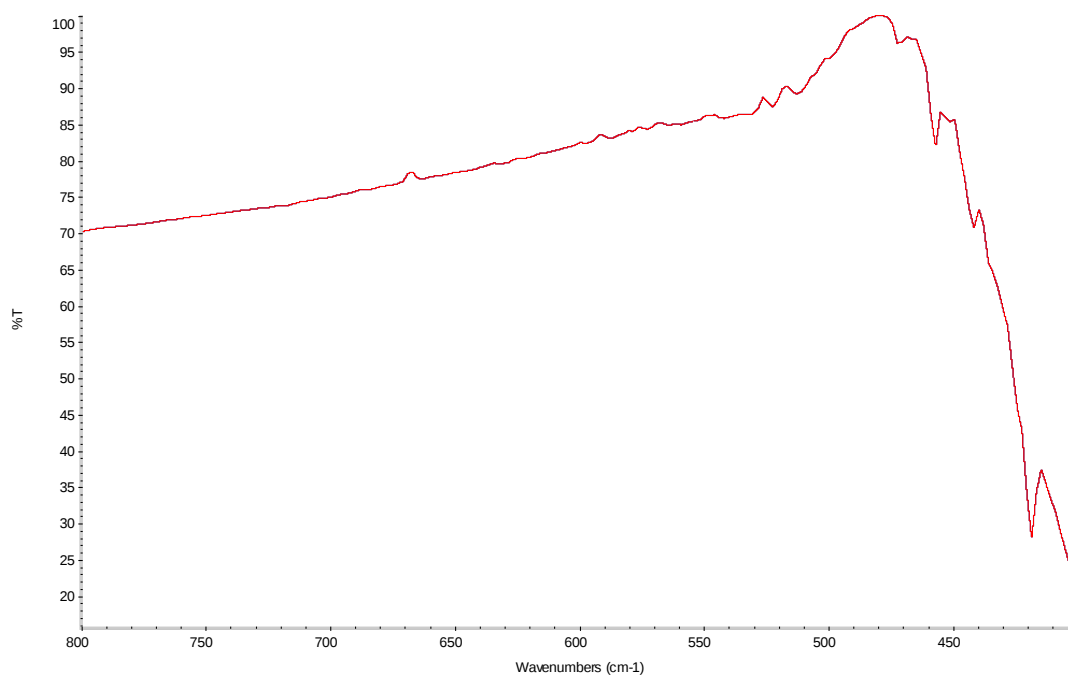
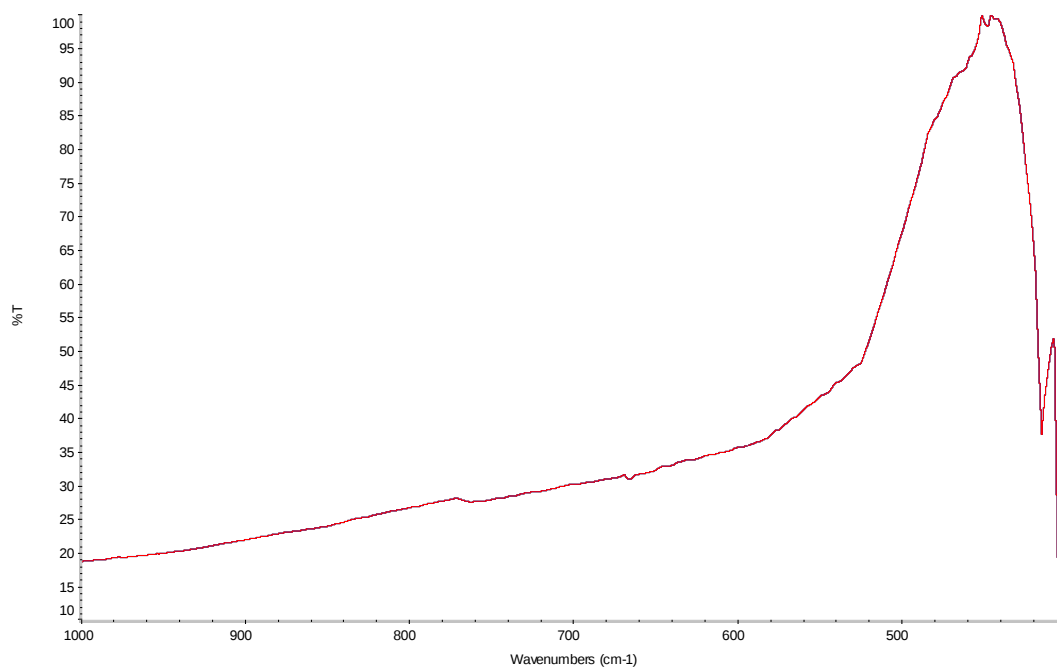
En donde:

mc: Masa de carbón en el catalizador = $(mi \times \%perdida^*)$

mi: Masa del catalizador al inicio del TGA

mcat: Masa del catalizador al final del TGA

%Perdida: porcentaje de pérdida de masa por gasificación del carbón

AIV. Espectros de infrarrojos de los óxidos tipo perovskitas.**Figura AIV.1.** Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$.**Figura AIV.2.** Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$.

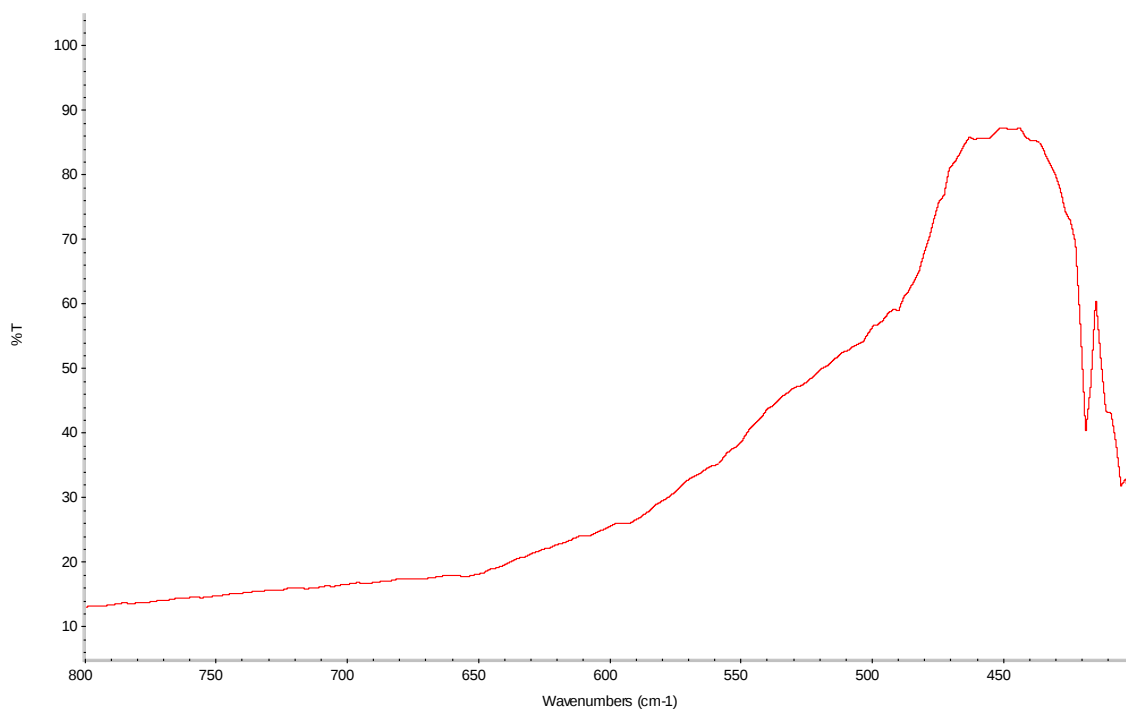


Figura AIV.3. Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$.

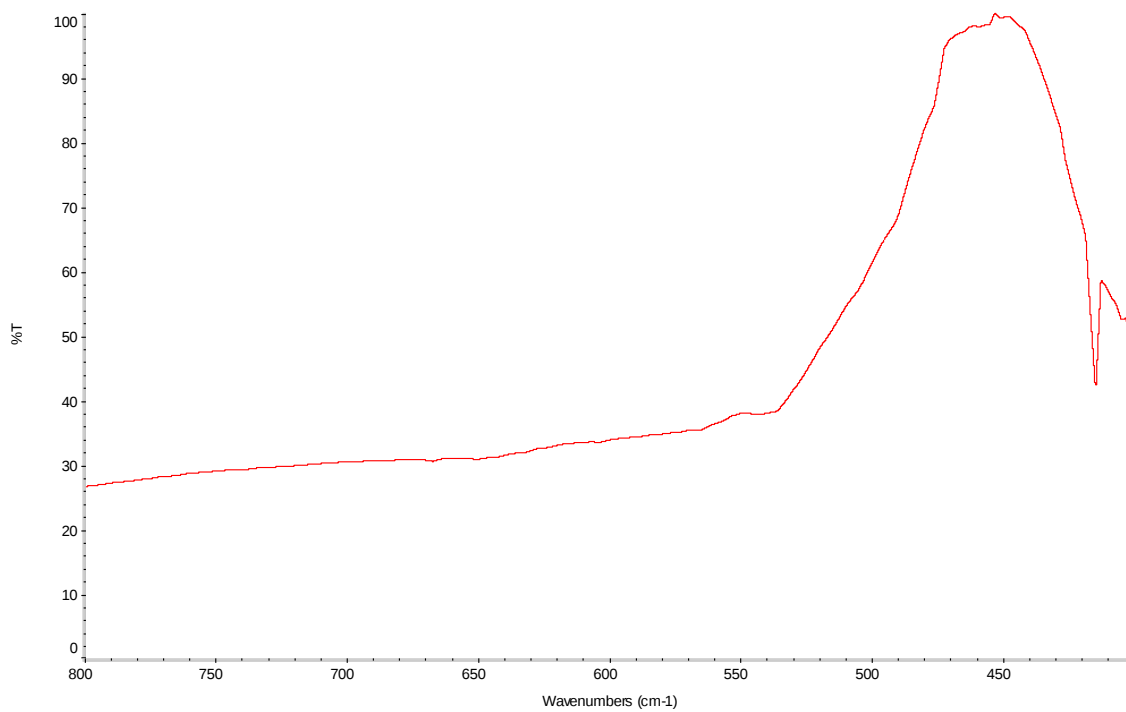


Figura AIV.4. Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$.

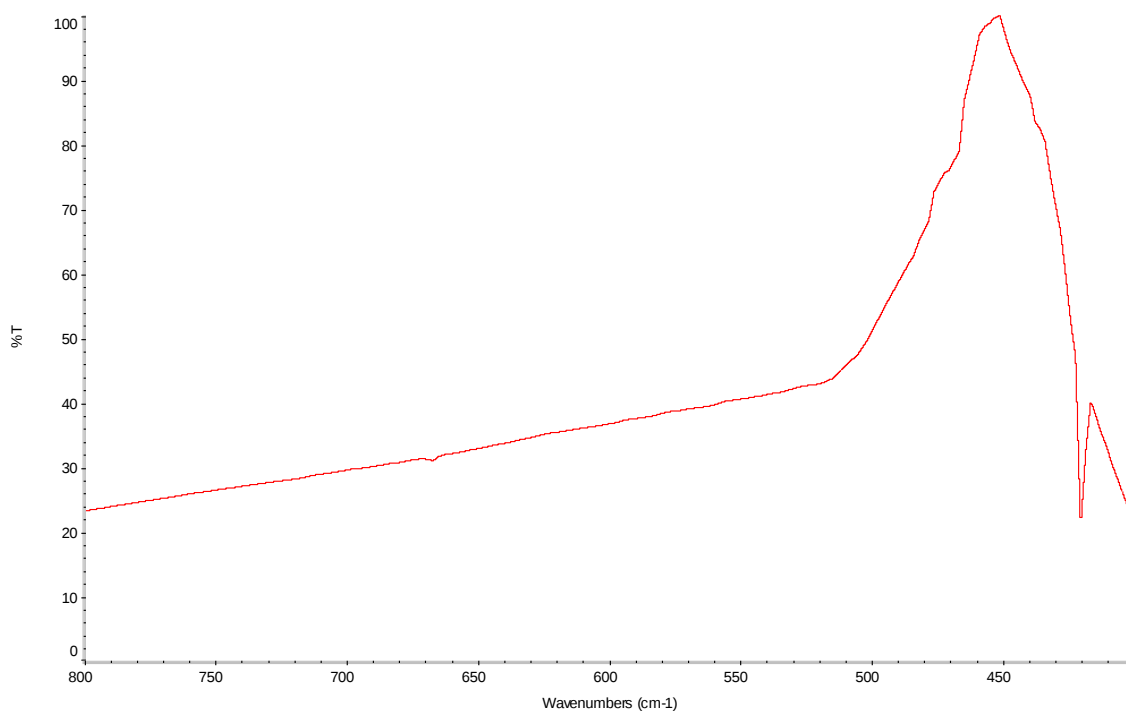


Figura AIV.5. Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$.

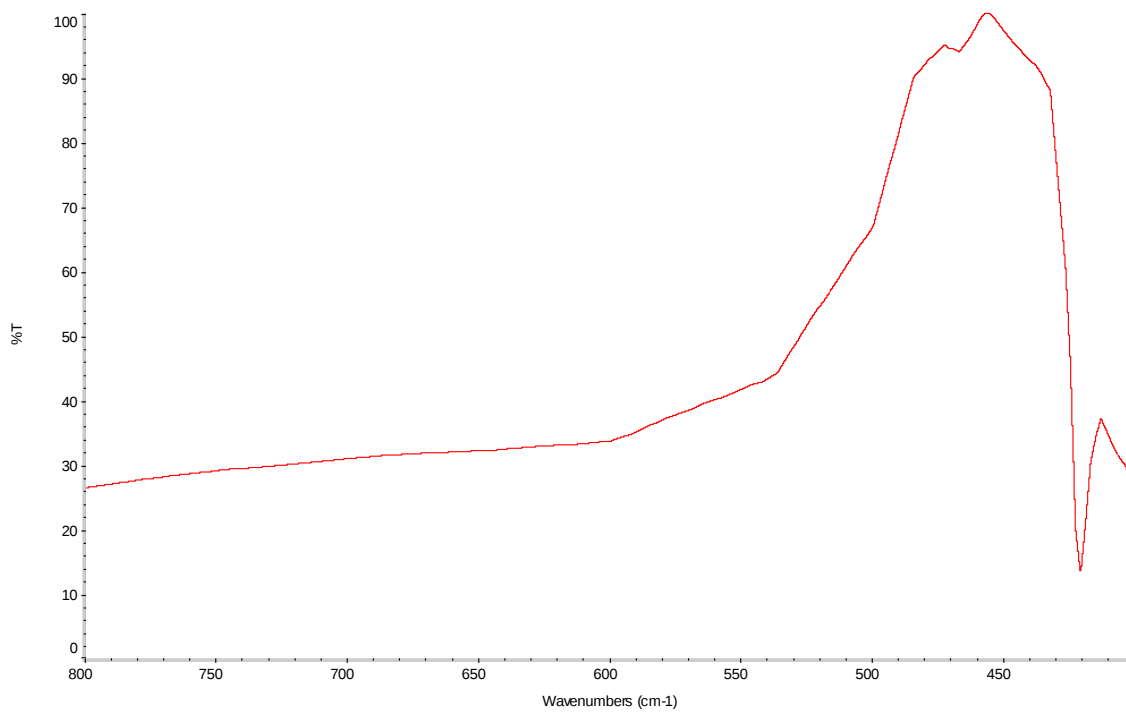


Figura AIV.5. Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$.

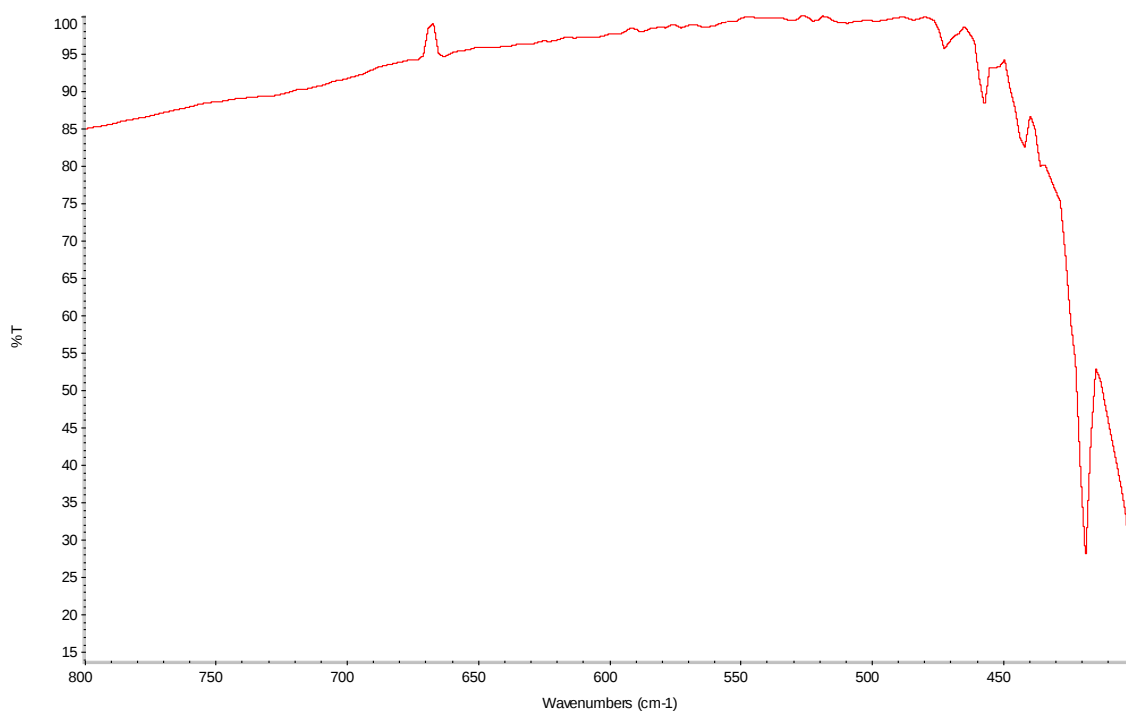


Figura AIV.5. Espectro de infrarrojo del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$.

AV. Difracción de rayos X de los óxidos tipo perovskitas.

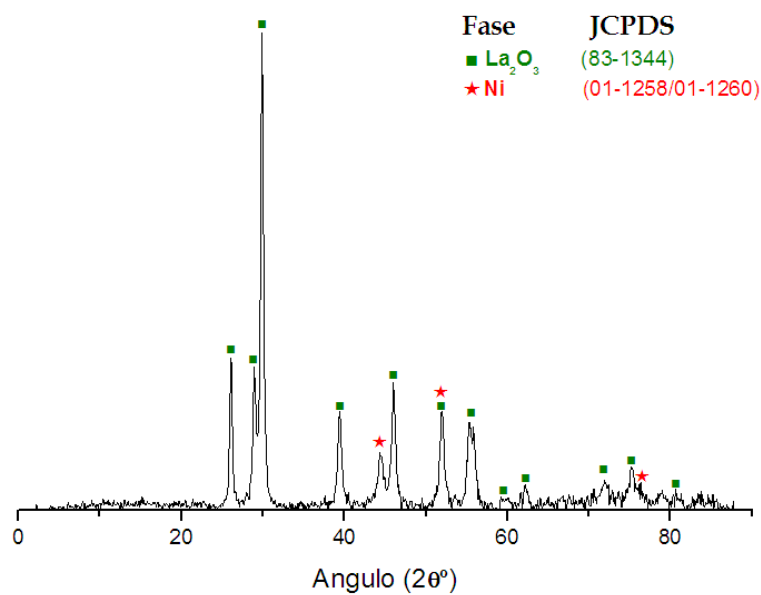


Figura AV.1. Difractograma del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}$ calcinado.

AVI. Termograma de los catalizadores después de reacción (Estimación de la cantidad de carbón depositado)

Figura AVI.1. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{NiO}_3$ después de reacción.

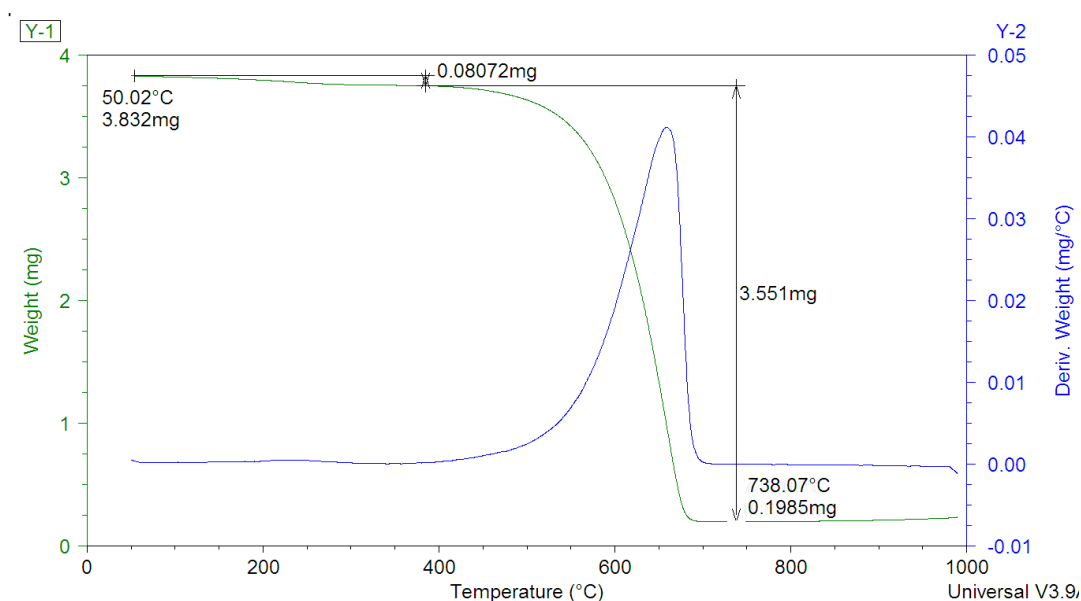


Figura AVI.2. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$ después de reacción.

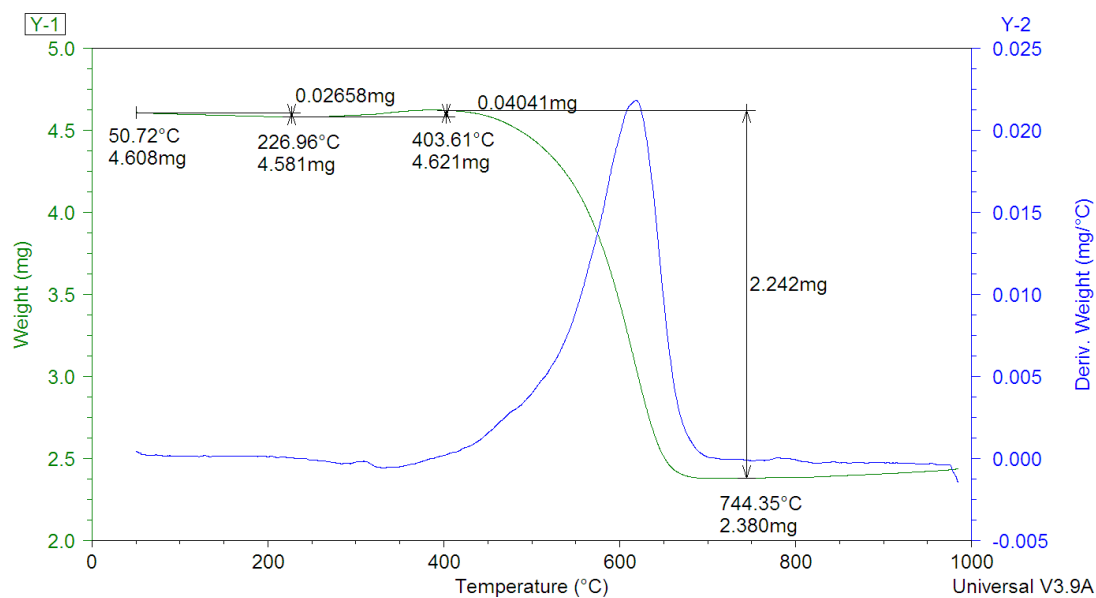


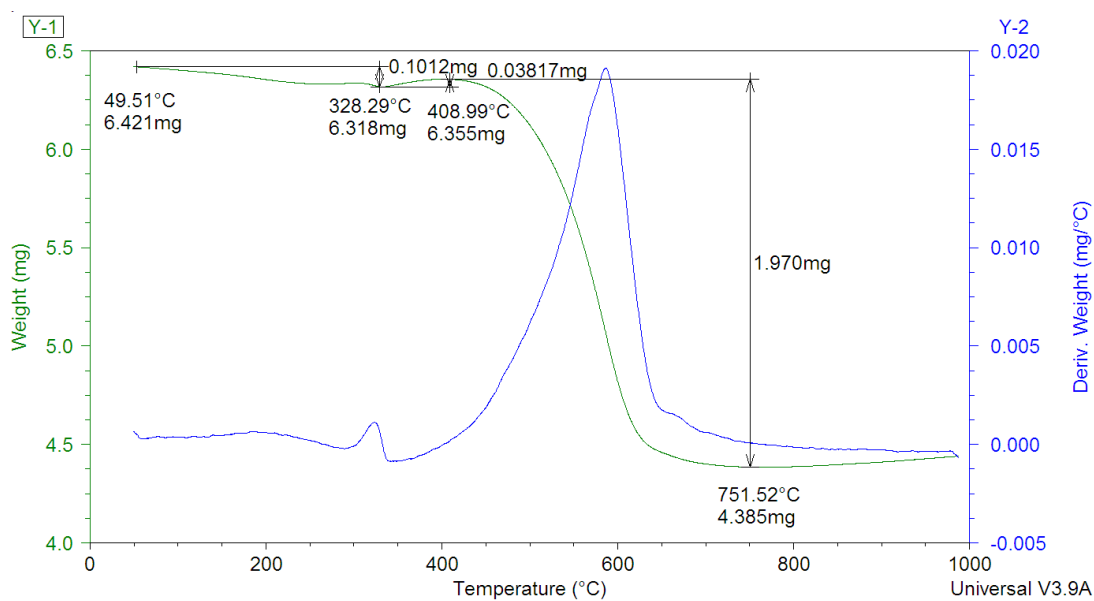
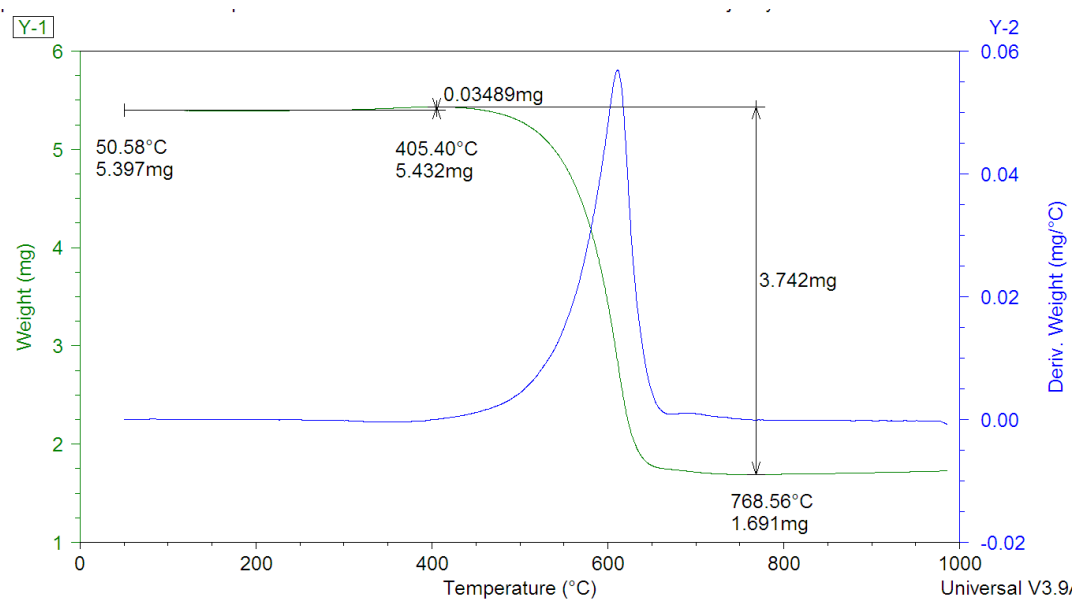
Figura AVI.3. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ después de reacción.**Figura AVI.4.** Termograma del catalizador $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiO}_3$ después de reacción.

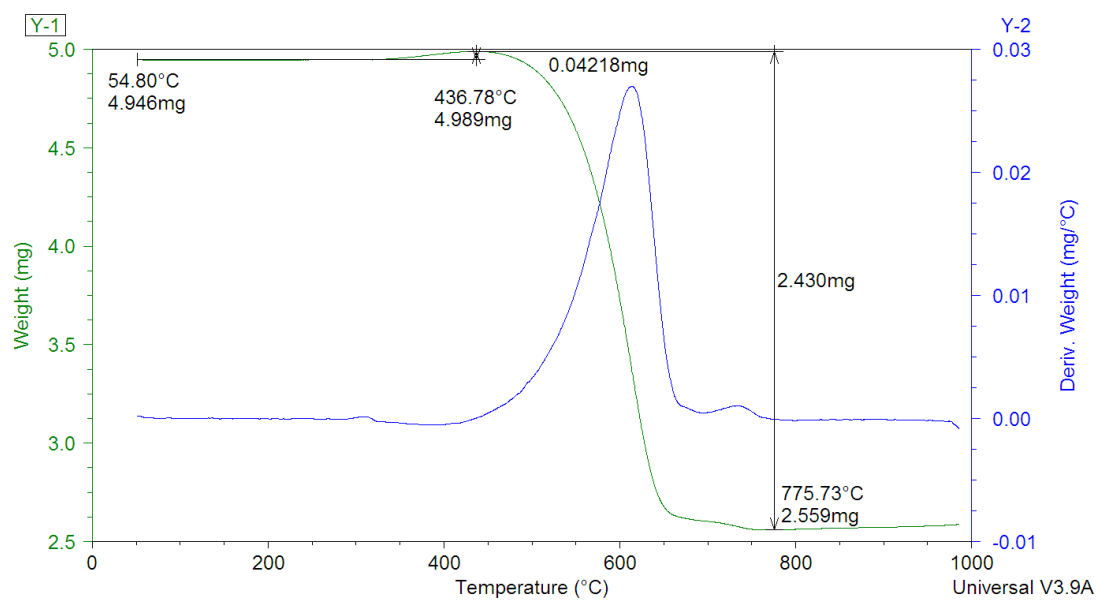
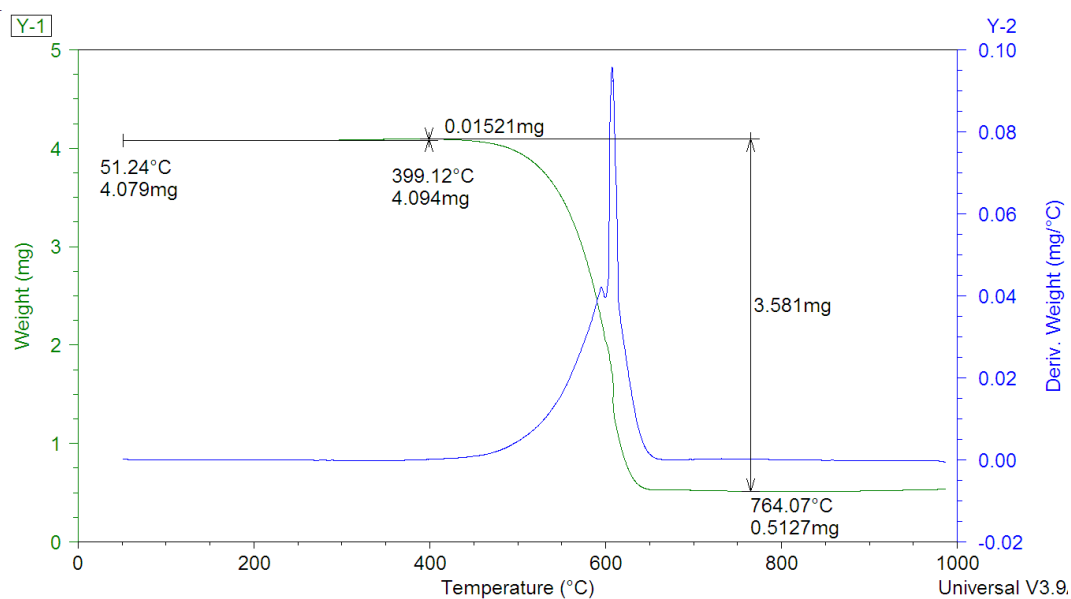
Figura AVI.5. Termograma del catalizador LaNiO_3 después de reacción.**Figura AVI.6.** Termograma del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{NiO}_3$ después de reacción (650°C).

Figura AVI.7. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$ después de reacción.

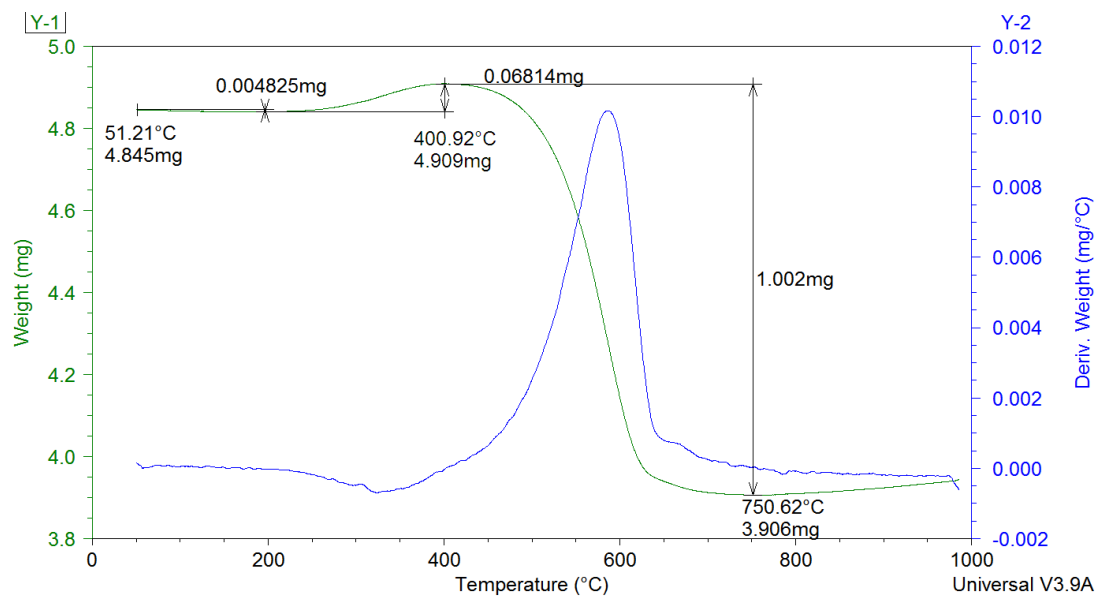


Figura AVI.8. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ después de reacción.

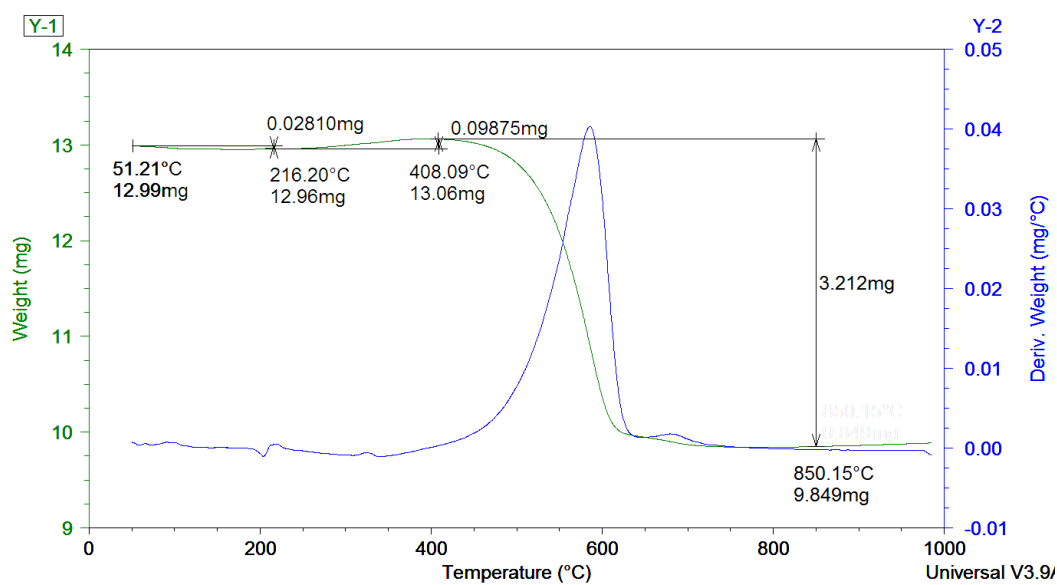


Figura AVI.9. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ después de reacción.

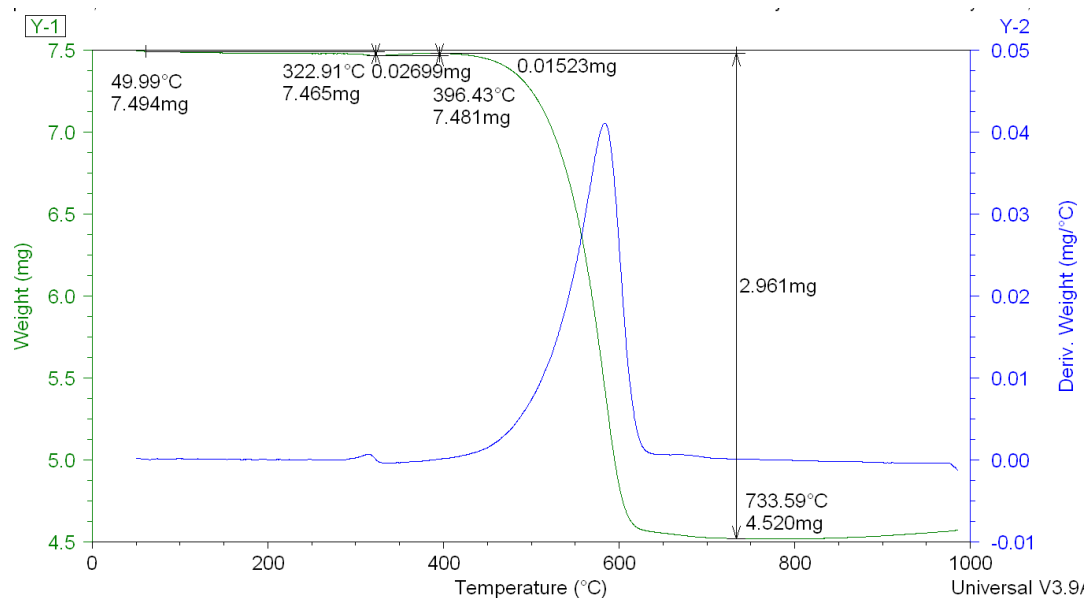


Figura AVI.10. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{O}_3$ después de reacción (650°C).

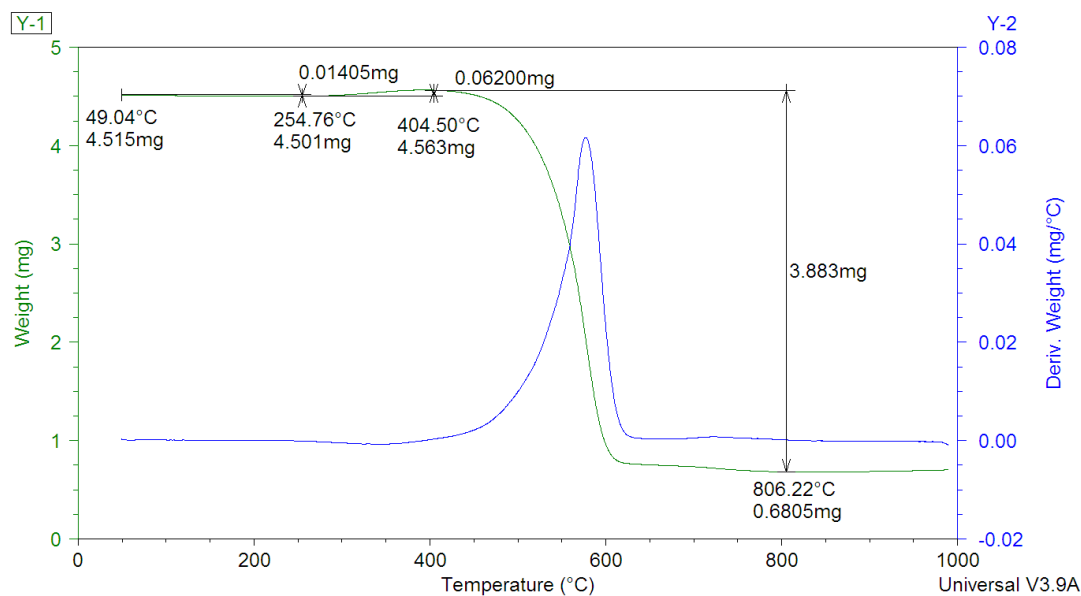


Figura AVI.11. Termograma del catalizador $\text{La}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{Rh}_{0.03}\text{O}_3$ después de reacción (650°C).

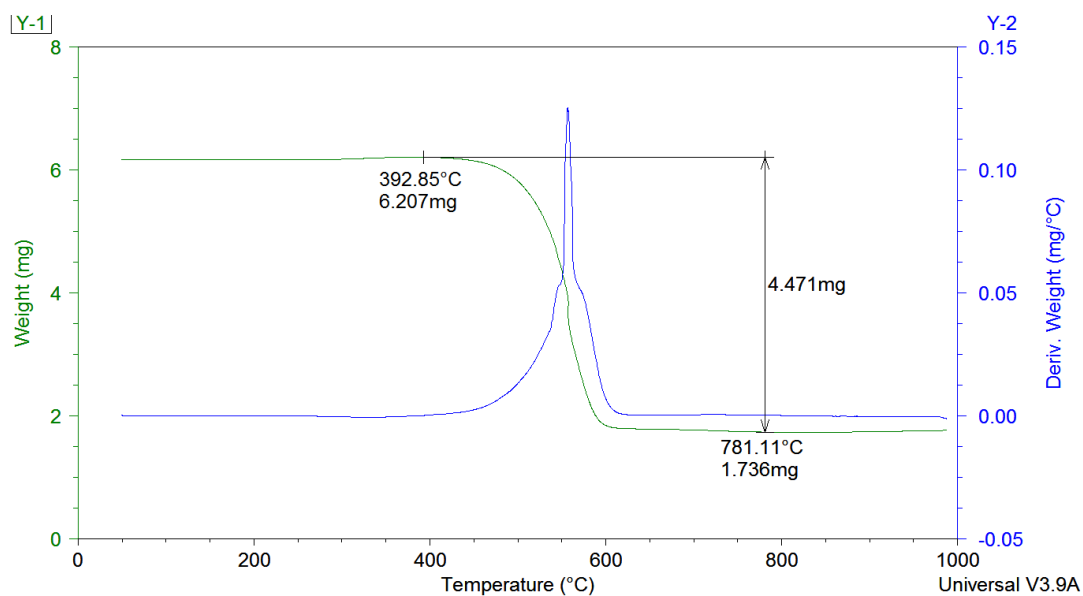


Figura AVI.12. Termograma del catalizador $24\text{NiIMP}/\text{La}_2\text{O}_3$ después de reacción.

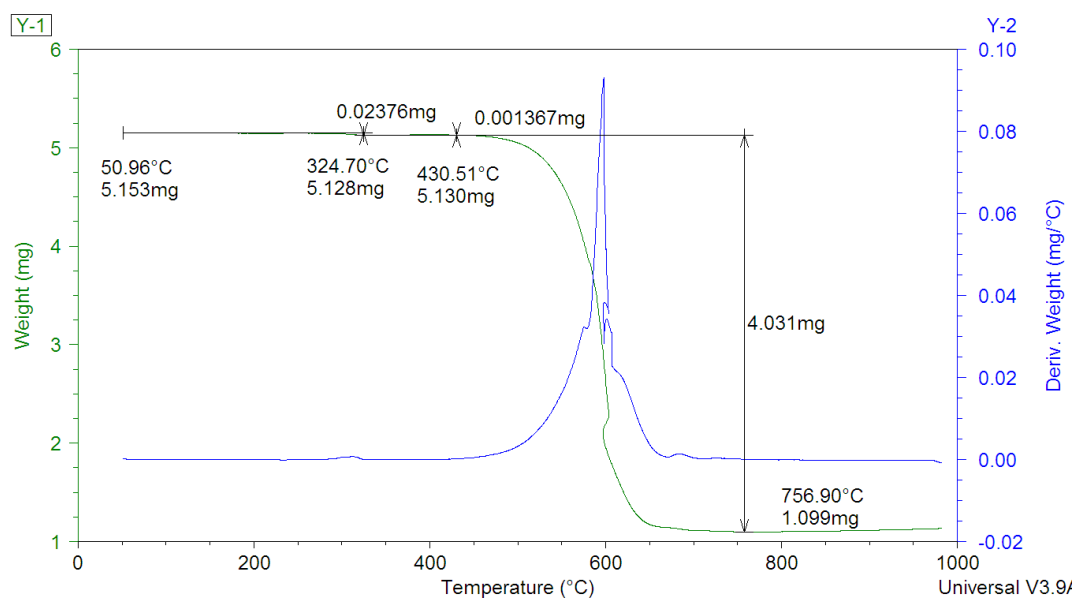


Figura AVI.13. Termograma del catalizador comercial después de reacción.