

Estudio catalítico sobre RSM empleando óxidos mixtos Perovskitas $\text{Sr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, obtenidas vía combustión en solución, SCS

Catalytic study on RSM using mixed oxides Perovskites $\text{Sr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$, obtained via solution combustion, SCS

Lugo, Claudio^{1*}; Ferreira, Carla¹; Petit, Eliel¹; Guerrero, Maryuri¹; Torres, Ruben¹; Pérez, Patricia²; Rodríguez, Pedro³; Rondón, Jairo⁴

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

²Laboratorio de Polímeros, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Casilla 160C, Chile.

⁴Biomedical Engineering Department, Polytechnic University of Puerto Rico, San Juan, Puerto Rico, USA.

*claudiolugo@ula.ve

Resumen

En el presente trabajo se han logrado preparar óxidos mixtos, específicamente del tipo perovskitas con fórmula ABX_3 ($A = \text{Sr}$ y Mg ; $B = \text{Co}$ y Ni ; $X = \text{O}$) a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, empleando glicina como combustible y radiación microondas como fuente de energía. Los óxidos mixtos fueron caracterizados vía espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR y por difracción de rayos X DRX. La FTIR evidencia la presencia de bandas características de interacciones MO (metal – oxígeno) a longitudes de onda menores a los 1000 cm^{-1} , indicando la presencia de estos metales en los óxidos sintetizados. La DRX demuestra que la fase predominante en estos materiales corresponde a los reportados para perovskitas tetragonales (grupo espacial: $I4/mmm$); además, se determinó el tamaño del dominio cristalino a partir de la Ecuación de Scherrer, encontrándose valores por debajo de los 20 nm. El test catalítico para la reacción de reformado de metano indica que las perovskitas bimetalicas P-CoNi-3 y P-CoNi-4, presentan la mayor conversión promedio del hidrocarburo; ésta varió entre 78 - 77 % a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, con una selectividad promedio hacia Syngas de 40 y 21 % respectivamente.

Palabras clave: Óxidos mixtos, Perovskitas, reformado de metano, cambio climático.

Abstract

In the present work, mixed oxides have been prepared, specifically of the perovskite type with formula ABX_3 ($A = \text{Sr}$ and Mg ; $B = \text{Co}$ and Ni ; $X = \text{O}$) from solution combustion synthesis, SCS, using glycine as fuel and microwave radiation as a source of energy. The mixed oxides were characterized via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The FTIR shows the presence of characteristic bands of MO (metal – oxygen) interactions at wavelengths less than 1000 cm^{-1} , indicating the presence of these metals in the synthesized oxides. The XRD demonstrates that the predominant phase in these materials corresponds to those reported for tetragonal perovskites (space group: $I4/mmm$); In addition, the size of the crystalline domain was determined from the Scherrer Equation, finding values below 20 nm. The catalytic test for the methane reforming reaction indicates that the bimetallic perovskites P-CoNi-3 and P-CoNi-4 present the highest average conversion of the hydrocarbon; this varied between 78 - 77 % at $700 \text{ }^\circ\text{C}$, with an average selectivity towards Syngas of 40 and 21 % respectively.

Keywords: Mixed oxides, Perovskites, methane reforming, climate change.

1 Introducción

La química como rama principal de la Ciencia, ha sido un pilar fundamental en el desarrollo de las sociedades, por lo cual, no es ajena al ser humano como especie animal que

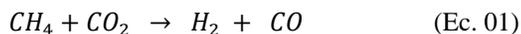
habita el planeta Tierra. Según estimaciones de la ONU, más de la mitad de la población mundial vive en ciudades, en condiciones ambientales cada vez más deterioradas. A raíz de esta problemática surge la necesidad de buscar soluciones entre las que destacan el empleo de energías renovables en

conjunto con la utilización de ciertos gases de invernadero para producir compuestos con una amplia variedad de usos en la industria. La Catálisis desde sus inicios, ha ido tomando relevancia hasta convertirse en las últimas décadas en una parte muy importante de la industria química en general (UNL, 2014).

El cambio climático es un problema global y sus impactos mayores serán a largo plazo e involucra complejos procesos naturales entre los que se destacan la lluvia ácida y el efecto invernadero. La mayor cantidad de gases responsables del efecto invernadero son producidos por el consumo de combustibles fósiles. Venezuela tiene grandes reservas de gas natural, lo que ha provocado desde hace más de 70 años, una política de exploración y producción del mismo. Una de las medidas tomadas para reducir las emisiones de gases invernaderos al ambiente es la transformación del gas natural, cuyo componente principal es el metano (Valderrama y col., 2005).

El gas natural es mezcla de metano y pequeñas cantidades de CO_2 , N_2 , H_2S o He; además, es responsable de cerca del 22,33% de la demanda total energía a nivel mundial (Bonadonna 2020; OPEC 2020). En Venezuela el metano extraído contiene alrededor de 80% de metano y trazas de etano, propano y CO_2 . Luego del tratamiento estándar y una estandarización adecuada, se obtiene gas metano con una fracción de etano (Armor 1999).

Existe una materia prima (gas de síntesis), con gran utilidad para la generación de productos químicos en la industria petroquímica; se obtiene a partir del proceso catalítico llamado reformado de metano, además, existen tres rutas principales en función de su relación H_2/CO : 1.- Reformado húmedo (vapor de agua) con una relación (1:3), 2.- Oxidación parcial HC cuya relación es (1:2) y 3.- Reformado seco con CO_2 , donde la relación es (1:1) (Ec. 01). Dependiendo de la aplicación petroquímica, se utiliza alguna de las rutas antes mencionadas (Edwards y col., 1995).



Existe un grupo de óxidos mixtos conocidos como *perovskitas* que están siendo utilizadas como catalizadores heterogéneos en reacciones catalíticas como la de reformado de metano, RSM (García y col., 2010; Lugo y col., 2017 - 2019a - 2019b - 2020). Tienen gran capacidad para combinar elementos metálicos y no metálicos en su estructura fundamental ABX_3 , donde A corresponde al metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido, B al metal de transición y X casi siempre al elemento oxígeno (Atkins 2008). La estructura cristalina en la perovskita es generalmente cúbica y en algunos casos ortorrómbica. La síntesis por combustión en solución, SCS (Civera y col., 2003; Specchia y col., 2004; Wang y col., 2009; Lugo 2010; Pérez 2015), es uno de los métodos más utilizados para la preparación de este tipo de materiales. Los métodos más utilizados para la síntesis de

este tipo de óxidos mixtos son: (a) Método de coprecipitación (Pecchi y col., 2008), (b) Método Sol-gel (Chen y col., 2004),

(c) Método hidrotermal (Rabenau 1985), (d) Descomposición de complejos inorgánicos (Rao 1994) y, (e) Síntesis por combustión, SC (Civera y col., 2003; Specchia y col., 2004; Wang y col., 2009). La síntesis por combustión, SC, presenta varias metodologías, 1.- Síntesis en fase sólida, 2.- Síntesis por auto-propagación a alta temperatura, SHS y en fase líquida, y, 3- Síntesis por combustión en solución, SCS (Varma y col., 1998).

Algunas ventajas de los métodos por combustión respecto de otras técnicas químicas serían: 1) el uso de una energía química en lugar de energía externa (rentabilidad), 2) la alta velocidad del proceso, 3) el calor liberado capa por capa (garantiza operatividad con grandes cantidades de materia) y 4) la posibilidad de incorporar el método en una línea de producción industrial. Aplicando la SCS es probable que se puedan controlar de manera efectiva algunas propiedades de las perovskitas, como la homogeneidad y estequiometría de los mismos, ya que el proceso ocurre en solución, rápido y sin la necesidad de equipos especiales.

La SCS requiere la presencia de un combustible, que generalmente reacciona con un sólido (especie oxidante) disuelto en un solvente (agua). El aumento de la temperatura de manera violenta durante la síntesis, garantiza alta pureza y cristalinidad del material; dicha metodología involucra tiempos muy cortos, lo que evita la sinterización de las partículas del sólido; la síntesis depende de la velocidad de ignición y la cantidad de gases expulsados del combustible, lo que favorece tamaños de partículas muy pequeños (Varma y col., 2003).

El objetivo de esta investigación fue preparar óxidos mixtos tipo perovskitas variando la cantidad de los metales presentes (Ni y Co) en su estructura, empleando la síntesis por combustión en solución SCS, con glicina como combustible y en presencia de radiación microondas. Las perovskitas se usarán como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano, estudiando su efecto en la actividad y selectividad hacia la formación de gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

2 Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis de Perovskitas

La preparación de las perovskitas se realizó siguiendo la síntesis por combustión en solución (SCS) descrito por Patil (Patil y col., 1997 y 2002), Mukasyan (Mukasyan y col., 2001 y 2007) y Varma (Varma y col., 2003); esta síntesis fue revisada por González-Cortes e Imbert (González-Cortes y col., 2013), y aplicada recientemente en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de Los Andes por Pérez (Pérez y col., 2015), Briceño (Briceño y col., 2018) y Lugo (Lugo y col. 2017b - 2019a - 2019b - 2020 - 2022).

2.1.1 Ignición vía radiación Microondas

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de porcelana modificada con orificios (en su cubierta) para permitir la salida de los gases generados durante la combustión del combustible (glicina). Seguidamente, se lleva a un microondas doméstico (en este trabajo se utilizó un microondas marca Premium, modelo PM7078 de 700W de potencia) para iniciar la radiación microonda a un 80% de su potencia máxima (Zhao y col., 2004).

La ignición de la mezcla precursora ocurre cerca de los 30 segundos de iniciada la radiación, se mantiene por unos 10 a 15 segundos en los que se generan de manera violenta llamas y gran cantidad de gases, debido a la ionización de los gases acumulados dentro de la cápsula de porcelana, elevando mucho más la temperatura. El tiempo total de la radiación de la mezcla precursora fue de ~ 90 segundos para todos los sólidos. Finalmente, se obtiene un polvo muy fino de color grisáceo (óxido mixto tipo perovskita).

2.1.2 Estequiometría de las Perovskitas

La tabla 1 muestra los óxidos mixtos tipo perovskitas obtenidas vía síntesis por combustión en solución, SCS.

Tabla 1. Fórmula/código de los óxidos mixtos tipo perovskitas de $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ sintetizadas vía SCS.

Fórmula ($Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$)	Ignición	Código
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}CoO_3$		ACo-1
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$	Microondas	ACoNi-2
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.5}Co_{0.5}O_3$		ACoNi-3
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.7}Co_{0.3}O_3$		ACoNi-4
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}NiO_3$		ANi-5

2.2 Caracterización Físicoquímica

Los materiales preparados fueron caracterizados por:

1) Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), utilizando un Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier y,

2) Difracción de rayos X (DRX) en polvo (en ángulos superiores) usando un difractor Bruker D8 Advance, con radiación de Cu $K\alpha$ de longitud de onda 1.5406 Å, operando a 40 kV y 40 mA. El registro de datos fue en el rango de 2° a 70° , con un tiempo por paso de 0.6 s y 0.02035° .

3 Discusión y Resultados

3.1 Espectroscopia Infrarroja, FTIR

Los espectros infrarrojos de los óxidos mixtos tipo perovskitas de $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$ ($x = 0.0- 0.3- 0.5- 0.7- 1.0$), preparadas vía SCS, en presencia de glicina y asistida

por radiación microondas, se muestran en la figura 1. En todos los sólidos se observa una banda $\sim 3402.4\text{ cm}^{-1}$ asociada con estiramientos de tensión del grupo O-H, debido a la presencia de moléculas de agua coordinadas en los óxidos mixtos (Ramos y col., 2015; Neira y col., 2016).

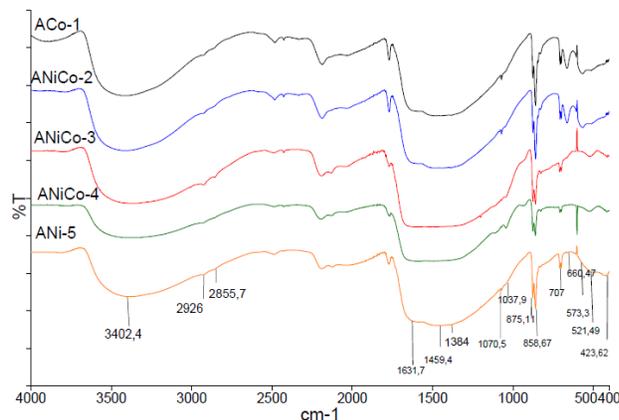


Fig. 1. Espectros infrarrojos FTIR de los óxidos mixtos tipo perovskitas de $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$.

Las bandas de baja intensidad ubicadas entre 2926 y 2855.7 cm^{-1} se relacionan con vibraciones de tensión $-CH_2-C=O$ (sp^3); estos grupos aparecen del probable exceso de combustible durante la síntesis del óxido (Wade 2004). El pico de mediano tamaño cerca de 1631.7 cm^{-1} se debe a la deformación asimétrica del ion carboxilato COO^- (Hernández y col., 2006). En 1459.4 cm^{-1} aparece una señal intensa y ancha debido a las vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) obtenidos durante la síntesis y/o carbonatos (CO_3^{2-}) absorbidos de la atmósfera (Gao y col., 2012; Silva y col., 2015; Darroudia y col., 2016; Song y col., 2016). La banda ancha en 1384 cm^{-1} , pertenece a modos de tensión simétrico del NO_2 (enlace N-O) relacionado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006); además, puede contener información acerca del ion amonio NH_4^+ proveniente del combustible ($C_2H_5NO_2$) o del NH_4OH añadido al momento de optimizar el pH en el medio de reacción.

Existen dos señales de poco tamaño entre 1070.5 y 1037.9 cm^{-1} relacionadas con modos de flexión del enlace C-O (acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados), así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H debido al NH_4OH utilizado en el ajuste del pH (Gómez 2010).

Las bandas ubicadas a baja longitud de onda (huella dactilar), se atribuyen a enlaces entre los distintos cationes de los metales y no metales (Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+}) con grupos OH y átomos de oxígeno enlazados a esos metales (O-M-O) (Anacona y col., 2013). Por los 875.11 cm^{-1} se observa una señal asociada a vibraciones de flexión del enlace Sr-O en un sitio octaédrico (Sithole y col., 2017; Briceño y col., 2020). En 858.67 cm^{-1} se observa un pico correspondiente a las vibraciones de formación del enlace Mg-O cúbico (Pei y col., 2010). Cerca de 707.17 cm^{-1} se observa una señal relacionada

a las vibracionales de tensión del enlace Sr-O (Villaquirán y col., 2015). La banda cercana a los 648.65 cm⁻¹ corresponde

a modos de deformación del enlace del enlace Co-O (Radev y col., 2008).

Tabla 2. Asignación de bandas del espectro FTIR para las perovskitas tipo Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃.

v (Ref.)	v (cm ⁻¹)	Enlace	Asignación
3440	3402.4	O-H	Estiramientos de tensión simétricos y asimétricos (ancha) O-H
3050-2870	2926-2855.7	CH ₂ -C=O	Estiramiento de tensión (m) C-H
1650-30	1631.7	COO-M	Deformación asimétrica del carboxilato COO-M
1470-40	1459.4	N-O/C-O	Vibraciones de estiramiento asimétrico NO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
1384	1384.0	N-O	Tensión simétrica del enlace N-O
1040	1070.5	C-O	Flexión en el plano del enlace C-O
1025	1037.9	C-H	Flexión fuera del plano del enlace C-H
862	875.11	Sr-O	Vibraciones de flexión del enlace Sr-O en un sitio octaédrico
860	858.67	Mg-O	Vibraciones de formación del Mg-O
717	707	Sr-O	Vibración de tensión del enlace Sr-O
678	660.47	O-Co-O	Modos de deformación Co-O
590	573,3	Co-O	Vibración de estiramiento Co-O
522	521.49	Ni-O	Vibración de tensión del enlace Ni-O
470	~430	Ni-O	Vibraciones del enlace Ni-O
~430	~424	Sr-O	Vibración asimétrica de flexión del enlace Sr-O

El pico a longitud de onda de 573,3 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008). La banda observada en 521.49 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de tensión del enlace Ni-O (Rahdar y col., 2015). El pico situado a baja longitud de onda en 430 cm⁻¹ se atribuye a vibraciones asimétricas de flexión del óxido metálico Ni-O (Gao y col., 2012; Rahdar y col., 2015). Por último, la señal cerca de los 424 cm⁻¹ se debe a la vibración asimétrica del enlace metal-oxígeno (Sr-O) (Sultana y col., 2015). La tabla 2 muestra la asignación de las señales de los espectros infrarrojos obtenidos para las perovskitas sintetizadas.

3.2 Difracción de Rayos X, DRX

La figura 2 muestra los patrones de difracción de las perovskitas tipo Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃. Para identificar (por comparación) la(s) fase(s) presente(s) en los materiales sintetizados, se utiliza el software X'Pert Highscore Plus 2.1 el cual permite manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

La fase que predomina en todos los sólidos es una perovskita tetragonal (grupo espacial: *I4/mmm*) óxido de estroncio y níquel (Sr₂NiO₄), identificada con la ficha 01-070-0509 (Grande y Müller-Buschbaum, 1977). La formación de la fase perovskita, se ve favorecida en los sólidos preparados con glicina, debido a que se alcanzan mayores temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a la formación de la fase perovskita (Pérez y col., 2015). Se debe tomar en cuenta que un calentamiento a temperaturas elevadas puede romper la estructura perovskita, lo cual resulta en la formación de fases metálicas llamadas *Ruddlesden-Popper* que tienden a formar *perovskitas en capas* tipo A_{n+1}B_nO_{3n+1} (Savinskaya y col., 2007).

La fase de perovskita identificada con la ficha 01-070-0509 sugiere una estructura de *perovskita en capas*, A_{n+1}B_nO_{3n+1}, donde n=1, es decir del tipo A₂BO₄,

específicamente Sr₂NiO₄. Este tipo de material cerámico se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas (Askeland y Phulé, 2004).

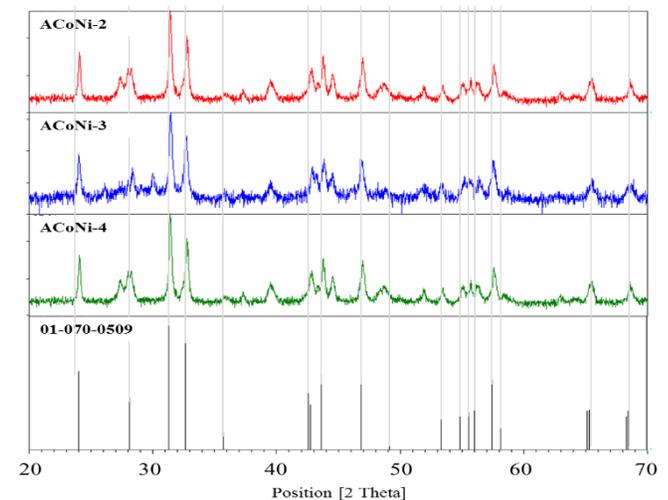


Fig. 2. Patrones de difracción de las perovskitas tipo Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃. Ficha: 01-070-0509 (Sr₂NiO₄).

3.2.1 Cálculo del dominio cristalino

Se determinó el tamaño promedio del dominio cristalino en los óxidos mixtos donde estaban presentes los elementos metálicos Ni y Co (muestras 2, 3 y 4), utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 02) (Langford y col., 1978).

$$d = \frac{Kw \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(2\theta)} \quad (\text{Ec. 02})$$

Donde,

d = tamaño del dominio cristalino
 Kw = constante de Scherrer (0.89)

λ = longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}) en nm
 β = ancho a la altura media del pico de difracción en el ángulo θ

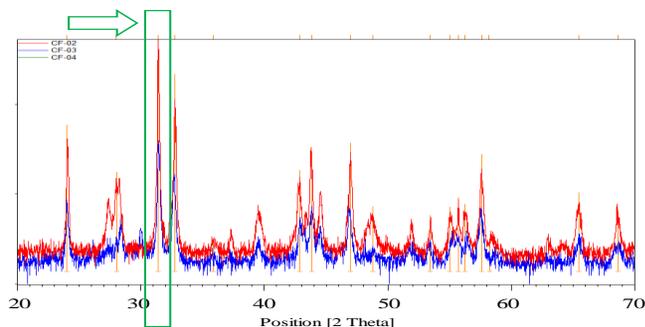


Fig. 3. Pico de mayor intensidad (línea (103)) del Patrón de difracción de los óxidos sintetizados, utilizado para el cálculo del tamaño de dominio del cristalito.

Tabla 3. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino determinados.

Fórmula ($Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$)	Código	Kw	λ (Cu)	2 θ	cos2 θ	β	d(nm)
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}CoO_3$	ACo-1	---	---	---	---	---	---
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$	ACoNi-2	0.89	1.54	31.411	0.99999	0.2494	5.496
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.5}Co_{0.5}O_3$	ACoNi-3	0.89	1.54	31.451	0.99940	0.1076	12.749
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.7}Co_{0.3}O_3$	ACoNi-4	0.89	1.54	31.418	1.00000	0.0846	16.204
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}NiO_3$	ANi-5	---	---	---	---	---	---

3.3 Test Catalítico: Reformado seco de Metano

3.3.1 Respuesta Instrumental (TCD en el CGases)

El factor de respuesta del detector de conductividad térmica (TCD) del cromatógrafo de gases (CGases), se determinó utilizando argón como gas de arrastre, con un flujo de 30 mL/min en el sistema de columnas internas del cromatógrafo de gases. El horno del cromatógrafo de gases (CGases) operó en condiciones isotérmicas ~ 150 °C. El factor de respuesta es diferente para cada compuesto (ver tabla 4).

Tabla 4. Respuesta al CO respecto del Detector TCD.

Compuesto (gas)	Respuesta TCD (respecto el CO)
Hidrógeno, H ₂	8.29
Metano, CH ₄	3.76
Dióxido de Carbono, CO ₂	1.26
Monóxido de Carbono, CO	1.00

3.3.2 Pretratamiento de las Perovskitas

Los óxidos sintetizados ($Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O_3$) se pretrataron con un flujo de hidrógeno, H₂, a razón de 30 mL/min, en una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde

A partir de esta ecuación es posible relacionar el ancho y la intensidad del pico, con el tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado (β) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal. Para realizar este cálculo se seleccionaron los picos de mayor intensidad de la fase mayoritaria presente en los óxidos obtenidos (ver figura 3).

En la tabla 3 se muestran los tamaños del dominio cristalino, determinados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 02), en la cual se puede observar que los sólidos preparados tienen un tamaño promedio por debajo del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.

temperatura ambiente hasta los 700 °C. En esta temperatura permaneció alrededor de 15 minutos (ver figura 4).

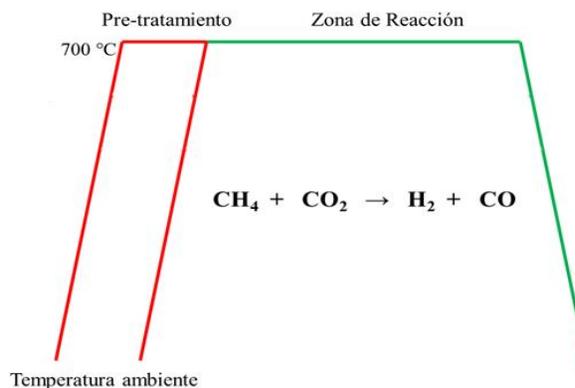


Fig. 4. Ciclo térmico de análisis en la reacción de reformado seco de metano.

3.3.3 Calibración de los parámetros de Rx.

La determinación de parámetros como la masa, el flujo y los rangos de temperatura y velocidad espacial, para un régimen cinético en la reacción, incluye la realización de varios experimentos preliminares. La tabla 5 muestra las condiciones ideales para estudiar la cinética en los catalizadores propuestos en el sistema de reacción utilizado.

3.3.4 Condiciones del Sistema de Rx. (para RSM)

Se pesaron ~30 mg de cada sólido/perovskita para ser utilizado como catalizador en la reacción de RSM. Esta masa se colocó en un reactor de cuarzo en forma de U. Se fijó una temperatura de 700 °C. La relación molar CH₄/CO₂ en la alimentación del sistema fue 1:1 con un flujo volumétrico total de 50 mL y una velocidad espacial de 120.000 mL/g.h.

Tabla 5. Condiciones reales del análisis por *CGases*, obtenidas por experimentación.

Parámetro	Valor
Masa de catalizador (mg)	≥ 0,030
Flujo total (mL/min)	≥ 50
Rango Temperatura (°C)	700
Rango velocidad espacial x10 ⁻³ (mL/g.h)	120-240

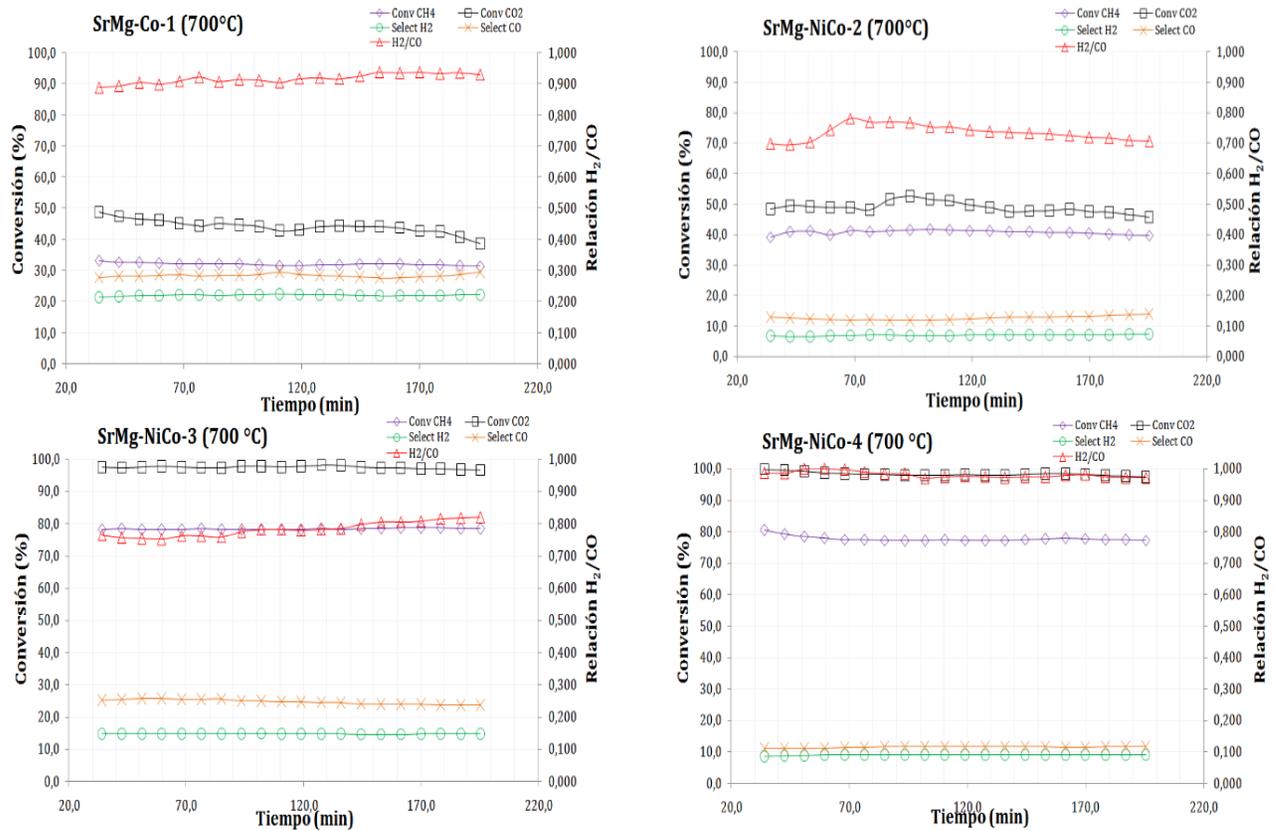
3.3.5 Resultados Catalíticos para RSM

Las conversiones del hidrocarburo (metano) y el CO₂, las selectividades hacia gas de síntesis y la relación molar H₂/CO para las perovskitas Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xCo_{1-x}O₃ (x= 0.0-0.3- 0.5- 0.7- 1.0) a 700 °C, se muestran en la figura 5.

El test catalítico muestra que la sustitución parcial del cobalto por el níquel, favorece la actividad y selectividad de

la reacción de reformado seco de metano a gas de síntesis (ver figura 5). Todas las perovskitas presentan una buena estabilidad térmica a lo largo de los 200 minutos del tiempo de reacción, lo que demuestra que son resistentes a la sinterización y sufren poca desactivación por deposición de carbono. La estabilidad se relaciona con tamaño pequeño de partículas de Ni promedio obtenidos, así como a sitios metálicos con fuertes interacciones con la estructura incluso en altas temperaturas (Sierra y col., 2009; García y col., 2010). La conversión de dióxido de carbono se ve favorecida respecto del metano en todos los sólidos, debido a la presencia de reacciones colaterales competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, en la que CO₂ puede reaccionar con el H₂ formado, para producir CO y vapor de H₂O (Lugo y col., 2017b).

Por otro lado, la relación molar H₂/CO muestra valores por debajo de 1, debido en principio, a la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. 03), que provoca un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H₂/CO final del gas de síntesis, correspondiente a la estequiometría de la reacción de RSM (Lugo y col., 2010).



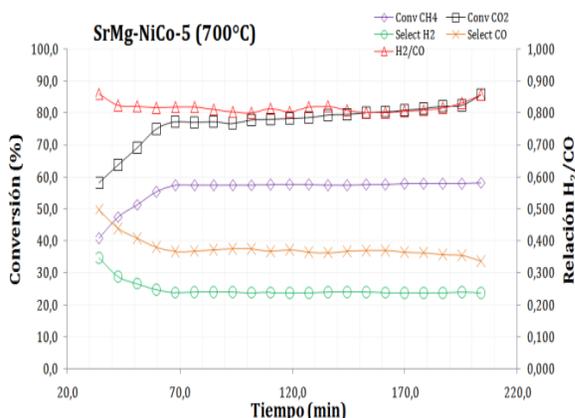


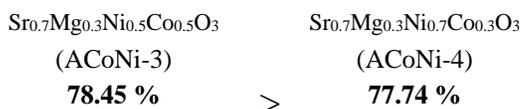
Fig. 5. Conversiones de CH₄, CO₂, Selectividad a Syngas y relación H₂/CO para los óxidos ti-poSr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO₃ a 700 °C.

Tabla 6. Conversión porcentual PROMEDIO de CH₄ y CO₂, relación molar H₂/CO y selectividad hacia gas de síntesis, durante el tiempo de reacción, a 700 °C, para las perovskitas sintetizadas.

Catalizador	ACo-1	ACoNi-2	ACoNi-3	ACoNi-4	ANi-5
Conversión (%) CH ₄	32,13	40,78	78,45	77,74	56,03
Conversión (%) CO ₂	43,93	48,75	97,48	98,24	77,18
Relación H ₂ /CO	0,918	0,733	0,786	0,980	0,818
Selectividad (%) H ₂	22,16	7,04	14,76	9,06	24,86
Selectividad (%) CO	28,57	12,75	24,69	11,57	37,87
Σ>Selectividad (%) H ₂ +CO	50,73	19,80	39,45	20,63	62,73

La selectividad hacia los productos de la reacción (H₂ y CO) es baja, por debajo del 30 % para todos los catalizadores, debido probablemente a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos del catalizador.

Las perovskitas con la mayor conversión (promedio) de metano para el RSM a 700 °C durante todo el tiempo de reacción fueron,



El efecto sinérgico entre los metales Co y Ni probablemente mejora las propiedades del sitio activo metálico (ver tabla 6).

Agradecimientos

Se agradece al Laboratorio de Rayos X, de la Universidad Industrial de Santander, en especial a su director, el Profesor José Antonio Henao Martínez por su valiosa colaboración en la realización de los análisis por Difracción de Rayos X de las muestras (óxidos mixtos) sintetizados en este trabajo.

Conclusiones

Se sintetizaron óxidos mixtos tipo perovskitas a través del método de combustión en solución (SCS), esta síntesis permite obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y

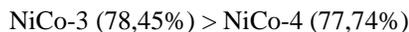
económica. El análisis mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) mostró la presencia de diversas bandas características de las interacciones metal-oxígeno, a longitudes de onda entre 900 y 400 cm⁻¹, estas a su vez demuestran la presencia de los metales en los sólidos sintetizados.

El análisis por DRX de los sólidos (óxidos mixtos) permitió identificar la fase mayoritaria presente, asociado a un óxido tipo perovskita por comparación con la base de datos de ICDD, cuyo patrón de referencia de ficha 01-070-0509 corresponde a una perovskita tetragonal (grupo espacial: *I4/mmm*) óxido de estroncio y níquel (Sr₂NiO₄). Además, se calculó a partir de la DRX (Ec. Scherrer) el tamaño del dominio cristalino, encontrándose que los óxidos sintetizados presentan valores por debajo de los 100 nm, con lo que es posible aseverar la presencia de nanopartículas en la estructura de los sólidos.

En lo referente al test catalítico (RSM), se encontró que con las perovskitas como catalizadores heterogéneos, la sustitución parcial del cobalto por níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción a gas de síntesis. La mayoría de los sólidos demostraron buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción, lo que indica la baja desactivación por deposición de carbono.

La conversión de dióxido de carbono se ve favorecida en comparación a la de metano, debido a la presencia de reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua.

La mayor conversión promedio de metano para las perovskitas sintetizadas fue:



Las perovskitas bimetalicas presentan un efecto sinérgico entre los metales Ni y Co que mejora las propiedades del sitio activo y de esta forma mejora la conversión del hidrocarburo.

Las relaciones molares (H_2/CO) arrojan valores menores que la unidad. Esto indica que ocurre de forma simultánea con el RSM la reacción inversa de desplazamiento de agua provocando un aumento en la cantidad de CO y en consecuencia una disminución en la relación H_2/CO final.

La selectividad hacia gas de síntesis es baja ($> 40\%$) para todos los catalizadores bimetalicos, debido a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos en la superficie de la perovskita.

Referencias

- Anaconda, O., García, D., Kiminami, R. y Raigoza, C. (2013). Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión, *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33 (1), pp. 108-115.
- Askeland, D. y Phulé P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. D.F. México: Thomson.
- Armor J. (1999). The multiple roles for catalysis in the production of H_2 . *Applied Catalysis A: General*, 176 (2), pp. 159-176.
- Atkins, P. (2008). *Química Inorgánica (4a edición)*. España: McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
- Briceño, J., Lugo, C., García, E., Rondón, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H. y Imbert, F. (2020). Síntesis de perovskitas basadas en Ni y Fe vía SCS con radiación microondas y su empleo en el reformado seco de metano. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 41 (2), pp. 205-216.
- Bonadonna, T. (2020). Perspectivas Energéticas 2021-2040. Petróleo y Gas Natural. https://cavecon.org/ve/wp-content/uploads/2020/11/Perspectivas_Energeticas_2021_Petroleo_y_Gas_Natural.pdf
- Chen, L., Sun, X., Liu, Y. y Li, Y. (2004). Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocompositos. *Applied Catalysis A: General*, 265 (1), pp. 123-128.
- Civera, A., Pavese, M., Saracco, G. y Specchia, V. (2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, 83, pp. 199-211.
- Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H. y Ebrahimi, M. (2016). Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, 42 (3), pp. 3816-3819.
- Edwards, J. y Maitra, A. (1995). The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, 42 (2-3), pp. 269-289.
- Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L. y Yu, J. (2012). Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. *Nanotechnology*, 23 (1), pp. 1-9.
- García, E., Rondón, J., Belandria, L., Meléndez, H., Lugo, C. y Imbert F. (2010). Dry methane reforming over Ni-Co supported by impregnation on MgO nanoparticles, *Revista Ciencia e Ingeniería*, 31 (2), pp. 77-82.
- Gómez, J. (2010). *Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO₃ soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna*. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, pp. 156-158.
- González-Cortes S. y Imbert F. (2013). Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 452, pp. 117-131.
- Grande, B., & Müller-Buschbaum, H. (1977). Zur Kenntnis von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ mit einem Beitrag über La_2NiO_4 . *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 433(1), 152-156.
- Hernández, J., Castillo, S., Esparza, H., Téllez, E. y Duarte, J. (2006). Síntesis y caracterización de nanomonocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales. *Tecnura*, 9 (18), pp. 4-9.
- Langford, J. y Wilson, A. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11, pp. 102-113.
- Lugo, C., García, E., Rondón, J., Meléndez, H., Pérez, P. y Del Castillo, H. (2010). Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con CO_2 . *Revista Ciencia e Ingeniería*, 31 (1), pp. 53-60.
- Lugo, C., Pérez, M., Quintero, M., Rondón, J., Pérez, P., D'Angelo, R., Meléndez, H., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2017). Study of the reaction of dry reforming of methane using mixed oxide perovskites type $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 38 (1), pp. 17-30.
- Lugo, C. (2017b). *Síntesis de nanopartículas de metales de transición tipo óxidos mixtos, y su aplicación en reacciones catalíticas heterogéneas*. Tesis Doctoral en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PiQA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,

- Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, pp.8-22.
- Lugo, C., Pérez, M., Pérez, P., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2019a). Síntesis de perovskitas $A_{1-y}A''_yB_{1-x}B''_xO_3$ (A= La, Ca, Sr y B=Ni, Co) preparadas por el método de combustión en solución, vía radiación microondas. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 40 (1), pp. 97-106.
- Lugo, C., Pérez, P., Pérez, M., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2019b). Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NOx on perovskites of type $La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ obtained via SCS. Part I. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 40 (2), pp. 137-148.
- Lugo, C., García, E., Rondón, J., Briceño, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H. y Imbert, F. (2020). Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NOx on perovskites of type $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ obtained via SCS. Part II. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 41 (2), pp. 135-146.
- Lugo, C., Rosal, H., Hidalgo, J., Rondón, J., Pérez, P., Rodríguez, P., Del Castillo, H. y Imbert, F. (2022). Preparation of single and layered Perovskites (A= La and Sr/Ca; B = Ni/Co and Ni/Al) from solution combustion synthesis, SCS, via microwave radiation. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 43 (3), pp. 245-256.
- Mukasyan, A., Costello, C., Sherlock, K., Lafarga, D. y Varma, A. (2001). Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties. *Separation and Purification Technology*, 25 (1-3), pp. 117-126.
- Mukasyan, A., Epstein, P. y Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 (2), pp. 1789-1795.
- Neira, A., Gómez, J. y Vera, E. (2016). Synthesis and characterization of a simple $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ perovskite (Universidad del Valle). *Revista de Ciencias*, 20 (1), pp. 79-94.
- Patil, K., Aruna, S. y Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2 (2), pp. 158-165.
- Patil, K., Aruna, S. y Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (6), pp. 507-512.
- Pei, L., Yin, W., Wang, J., Chen, J., Fan, C., & Zhang, Q. (2010). Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process. *Materials Research*, 13(3), 339-343.
- Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Campos, C., Caduus, L. y Barbero, B. (2008). Effect of the preparation method on the catalytic activity of $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ perovskite-type oxides. *Catalysis Today*, 133, pp. 420-427.
- Pérez, M., Lugo, C., Quintero, M., Pérez, P., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2015). Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de $La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O_3$ preparados vía combustión en solución (SCS). *Revista Ciencia e Ingeniería*, 36 (2), pp. 93-104.
- Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24 (12), pp. 1026-1040.
- Radev, L., Pavlova, L., Samuneva, B., Kashchieva, E., Mihailova, I., Zaharescu, M., Malic, B. y Predoana, L. (2008). Sol-gel synthesis and structure of $La_2O_3-CoO-SiO_2$ powders. *Processing and Application of Ceramics*, 2 (2), pp. 103-108.
- Rahdar, A., Aliahmad, M. y Azizi, Y. (2015). NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Journal of Nanostructures*, 5 (2), pp. 145-151.
- Ramos, K., Jiménez, Y. y Linares C. (2015). Síntesis y caracterización de óxidos MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35 (2), pp. 315-325.
- Rao, C. (1994). *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*. New Delhi: John Wiley & Sons, Wiley Eastern Ltd.
- Rendón, J., Moreno, L. y Valencia, J. (2006). Síntesis y caracterización de perovskitas de $LaCoO_3$ por el método citrato. *Revista colombiana de Física*, 38 (2), pp. 906-909.
- Savinskaya, O., Nemudry, A. y Lyakhov, N. (2007). Sythesis and properties of $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M = Mo, W) perovskites. *Inorganic Materials*, 43 (12), pp. 1350-1360.
- Sierra, G., Gallego, J., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J. y Mondragón, F. (2009). Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from $La_{1-x}A_xNiO_{3-\delta}$ (A= Pr, Ce). *Applied Catalysis A: General*, 369, (1-2), pp. 97-103.
- Silva, B., Kulesza, J., De Araújo, D. y Kienneman, A. (2015). Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH_4 . *Materials Research*, 18 (4), pp. 732-739.
- Sithole, M., Omondi, B., & Ndungu, P. (2017). Synthesis and characterization of $Ce_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs. *Journal of Rare Earths*, 35(4), 389-397.
- Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A., Duong, H. y Lu L. (2016). High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions. *Materials and Design*, 93, pp. 232-237.
- Specchia, S., Ciera, A. y Saracco, G. (2004). In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners. *Chemical Engineering Science*, 59 (22-23), pp. 5091-5098.
- Sultana, S., Mohammad, R., Khan, Z., Umar, K., Ahmed, A., & Shahadat, M. (2015). SnO_2-SrO based

nanocomposites and their photocatalytic activity for the treatment of organic pollutants. *Journal of Molecular Structure*, 1098, 393-399.

Universidad Nacional del Litoral, UNL (2014). *Catálisis, la gran aliada de la Ecología*. https://www.unl.edu.ar/noticias/leer/16252/Catalisis_la_gran_aliada_de_la_ecologia.html. Consulta: 14 de noviembre de 2022, hora: 13:27.

Valderrama, G., Goldwasser, M. (2005). *Reformación de metano con CO₂ sobre perovskitas La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Co, Ni, Fe, Mn) sintetizadas por el método de auto-combustión*. *Saber*, 17 (2), pp. 195-201.

Varma, A., Rogachev, A., Mukasyan, A. y Hwang, S. (1998). *Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications*. *Advances in Chemical Engineering*, 24, pp. 79-226.

Varma, A., Mukasyan, A., Deshpande, K., Pranda, P. y Erii, P., (2003). *Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties*. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 800, pp. 113-125.

Villaquirán, C., Medina, C., & Tirado, L. (2015). Effect of cobalt-incorporation on the properties of Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ system. *Ingeniería y Desarrollo*, 33(2), 281-300.

Wade L. (2004). *Química Orgánica* (quinta edición). Madrid-España: Pearson Educación S.A, 500, 505, 1207.

Wang, K., Zhong, P. y Zhu, J. (2009). Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex. *Catalysis Letters*, 131, pp. 672-675.

Zhao, Y., Hong, L., Hong, J. y Zhu, J. (2004). Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods. *Materials Chemistry and Physics*, 87 (1), pp. 149-153.

Recibido: 09 de noviembre de 2023

Aceptado: 15 de febrero de 2024

Lugo González, Claudio Antonio: Doctor in Chemistry in Applied Chemistry, *Materials Study*, 2017. (ULA). Professor at the University of the Andes, Faculty of Sciences, Kinetics and Catalysis Laboratory. Mérida, Venezuela.

 <https://orcid.org/0000-0001-8003-0354>

Ferreira Chacón, Carla Yanosky: Licenciada en Química, 2023, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: carlayanosky@gmail.com

 <https://orcid.org/0009-0004-2961-7802>

Petit, Eliel: Licenciado en Química, 2023, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: elielpetit4@gmail.com



Torres Ibarra Rubén Darío: Licenciado en Química, 2023, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: rubendti.16@gmail.com



<https://orcid.org/0009-0000-3600-8571>

Guerrero Rojas, Maryuri: Licenciada en Química, 2023, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: mar94688@gmail.com



<https://orcid.org/0009-0000-8230-7038>

Pérez Dávila, Patricia: Ph.D. en Química de Medicamentos, 2017, Instituto de Investigaciones Científicas, Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Profesora del Lab. de Polímeros, Facultad de Ciencias, ULA. Mérida, Venezuela. Correo electrónico: perezdpatricia@gmail.com



<https://orcid.org/0000-0003-0591-2351>

Rodríguez Sulbarán, Pedro: Ph.D. en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016, Universidad de los Andes. Estudiante de Doctorado en la Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Casilla 160C, Chile. Correo electrónico: pedrojrs@gmail.com



<https://orcid.org/0000-0002-1309-8532>

Rondón Contreras, Jairo: Ph.D. en Química Aplicada, mención: Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Ingeniería Biomédica en la Polytechnic University of Puerto Rico. San Juan, PR-USA. Correo electrónico: jrondon@upr.edu



<https://orcid.org/0000-0002-9738-966X>