

# Síntesis de perovskitas en capas tipo $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ (A=Sr/Mg; B=Ni/Fe; X=O) vía SCS con Actividad Catalítica en el Reformado seco de metano

## Synthesis of layered perovskites type $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ (A=Sr/Mg; B=Ni/Fe; X=O) via SCS with Catalytic Activity in dry Methane Reforming

Lugo, Claudio<sup>1\*</sup>; Petit, Eliel<sup>1</sup>; Guerrero, Maryuri<sup>1</sup>; Torres, Ruben<sup>1</sup>; Fereira, Carla<sup>1</sup>; Pérez, Patricia<sup>2</sup>; Rondón, Jairo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>2</sup>Laboratorio de Polímeros, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>3</sup>Biomedical Engineering Department, Polytechnic University of Puerto Rico, San Juan, Puerto Rico, USA.

\*[claudiolugo@ula.ve](mailto:claudiolugo@ula.ve)

### Resumen

Esta investigación ha logrado preparar óxidos mixtos tipo perovskitas en capas tipo  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  (A= Sr y Mg; B= Co y Ni; X= O) vía síntesis por combustión en solución SCS, en presencia de radiación microondas. Estos materiales fueron caracterizados a partir de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR y por difracción de rayos X DRX. El estudio espectroscópico muestra a bajas longitudes de onda las señales correspondientes a las interacciones M-O. La difracción de rayos X identificó la fase de una perovskita en capas tipo  $La_2NiO_4$  (tetraédrica) con  $n=1$ , formada durante la combustión del carburante. Esta técnica permitió también calcular el tamaño del dominio cristalino (Ec. Scherrer), con valores por debajo de los 20nm para todos los sólidos sintetizados. Se encontró alta actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano, donde todas las perovskitas muestran buena estabilidad térmica y resistencia a la sinterización y desactivación por deposición de carbono. El mejor sólido fue P/NiFe-3 con un 62% de conversión de metano.

**Palabras clave:** Cambio climático, óxidos mixtos, perovskitas, reformado de metano.

### Abstract

This research has managed to prepare mixed oxides type perovskites in layers type  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  (A= Sr and Mg; B= Co and Ni; X=O) via solution combustion synthesis (SCS), in the presence of microwave radiation. These materials were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (RDX). The spectroscopic study shows the signals corresponding to M-O interactions at low wavelengths. X-ray diffraction identified the phase of a layered perovskite type  $La_2NiO_4$  (tetrahedral) with  $n=1$ , formed during fuel combustion. This technique also allowed us to calculate the size of the crystalline domain (Eq. Scherrer), with values below 20nm for all the synthesized solids. High catalytic activity was found in the dry methane reforming reaction, where all perovskites show good thermal stability and resistance to sintering and deactivation by carbon deposition. The best solid was P/NiFe-3 with 62% methane conversion.

**Keywords:** Climate change, mixed oxides, perovskites, methane reforming.

### 1 Introducción

Uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la comunidad científica actual es la emisión de gases contaminantes al medio ambiente, responsables del calentamiento global, del efecto invernadero y de la lluvia ácida; existen, por tanto, muchas rutas que intentan regular estas emisiones, en búsqueda de limitar esta problemática mundial.

El gas natural en la actualidad es un componente vital en el suministro de energía a nivel mundial, ocupando el 23% de la demanda total (IEA 2011; Bonadonna 2020; OPEC 2020). Venezuela se considera la octava reserva mundial de gas natural ( $5,52 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup>) y gran parte de éste se encuentra como gas natural asociado (Economides y col., 2009; Gaceta RBV, 2011). Además, el metano extraído en el país caribeño contiene alrededor de 80% de metano y trazas de etano, propano y CO<sub>2</sub>. Luego del tratamiento estándar y una estandarización adecuada, se obtiene gas metano con una

fracción de etano (Armor 1999). El gas natural puede convertirse a través de rutas secundarias en gas síntesis o *Syngas* ( $H_2/CO$ ), constituyendo la materia prima de una gran variedad de productos químicos en el sector petroquímico (Edwards y col., 1995). Se considera como uno de los combustibles más limpios ya que su uso produce menos  $CO_2$ ,  $SO_2$  y  $NO_x$  que otras fuentes fósiles.

Los óxidos mixtos tipo perovskitas han estado siendo utilizados como catalizadores heterogéneos en reacciones catalíticas. Estos materiales se pueden obtener con una gran variedad de metales y en diferentes proporciones.

La síntesis por combustión (SCS) es uno de los métodos más empleados para su preparación; en este procedimiento el precursor metálico en solución acuosa (sales de nitratos y/o acetatos), se disuelve en agua desionizada y en presencia de un combustible con afinidad metálica; se calcina relativamente rápido. La ventaja es que es una síntesis barata, sencilla, rápida y, por tanto, económica para ser aplicada a nivel industrial (García y col., 2010; Pérez y col., 2015; Lugo y col., 2017-2019-2019b-2020).

Esta síntesis (SCS), es uno de los métodos más utilizados para la preparación de este tipo de materiales (Civera y col., 2003; Specchia y col., 2004; Wang y col., 2009; Lugo 2010). Algunas ventajas de los métodos por combustión respecto de otras técnicas químicas son:

- 1) Uso de energía química en lugar de energía externa (la convierte en rentable),
- 2) la alta velocidad del proceso,
- 3) Calor liberado capa por capa (garantiza operatividad con grandes cantidades de materia) y,
- 4) Incorporación de una metodología en la línea de producción industrial.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar óxidos mixtos tipo Perovskita basados en níquel, partiendo de la síntesis por combustión en solución, SCS. Además, se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de los distintos sólidos con varias técnicas de caracterización como la FTIR y la DRX. Estos materiales fueron empleados para estudiar la cinética de la reacción de Reformado seco de metano con  $CO_2$ . La reacción se siguió con un Cromatógrafo de Gases acoplado al sistema principal.

## 2 Procedimiento Experimental

### 2.1 Síntesis de Óxidos tipo Perovskitas

Los sólidos se obtuvieron a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS) descrita por Patil (Patil y col., 1997-2002), Mukasyan (Mukasyan y col., 2001-2007) y Varma (Varma y col., 2003); revisada por González-Cortes e Imbert (González-Cortes y col., 2013), y verificada 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-2019-2019b-2020-2022).

#### 2.1.1 Metodología de Síntesis

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de porcelana modificada con tapa, para permitir la salida de los gases generados durante la combustión del combustible glicina. Luego, se traslada a un microondas doméstico (microondas marca *Premium*, modelo PM7078 de 700W de potencia) donde inicia la radiación microonda a un 80% de la potencia máxima (Zhao y col., 2004).

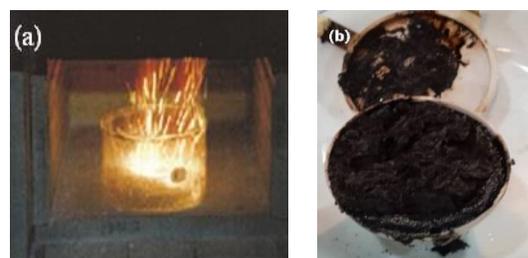
La ignición de la mezcla precursora ocurre luego de unos 30 segundos de iniciada la radiación y se mantiene por otros 25 segundos, en los que se generan de manera violenta llamas y gran cantidad de gases, debido a la ionización de los gases acumulados dentro de la cápsula de porcelana, elevando mucho más la temperatura. El tiempo total de la radiación de la mezcla precursora fue de ~ 95 segundos para todos los sólidos. Finalmente, se obtiene un polvo muy fino de color grisáceo (óxido mixto tipo perovskita).

#### 2.1.2 Estequiometría de los Óxidos Mixtos

La tabla 1 muestra los diferentes óxidos mixtos tipo perovskitas preparados a partir de la SCS. La figura 1 muestra la ignición de la mezcla precursora y el material sin macerar obtenido luego de la combustión.

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

Fórmula ( $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3$ )	Ignición	Código
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}FeO_3$	Microondas	P/Fe-1
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.3}Fe_{0.7}O_3$		P/NiFe-2
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_3$		P/NiFe-3
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{0.7}Fe_{0.3}O_3$		P/NiFe-4
$Sr_{0.7}Mg_{0.3}NiO_3$		P/Ni-5



**Fig. 1.** Síntesis SCS de la mezcla precursora, a) al inicio de la combustión b) producto final, polvo aspecto esponjoso.

#### 2.2 Caracterización Fisicoquímica

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

2) Difracción de rayos X, *DRX*, en polvo (en ángulos superiores) usando un difractómetro Bruker D8 Advance, con radiación de  $Cu K\alpha$  de longitud de onda  $1.5406\text{\AA}$ ,

operando a 40kV y 40mA. El registro de datos fue en el rango de 2°-70°, con un tiempo por paso de 0.6s y 0.02035°.

### 3 Discusión y Resultados

#### 3.1 Espectroscopia Infrarroja, FTIR

Los espectros infrarrojos de los óxidos mixtos tipo perovskitas de  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3$  ( $x= 0.0- 0.3- 0.5- 0.7- 1.0$ ) preparados vía SCS, se muestran en la figura 2.

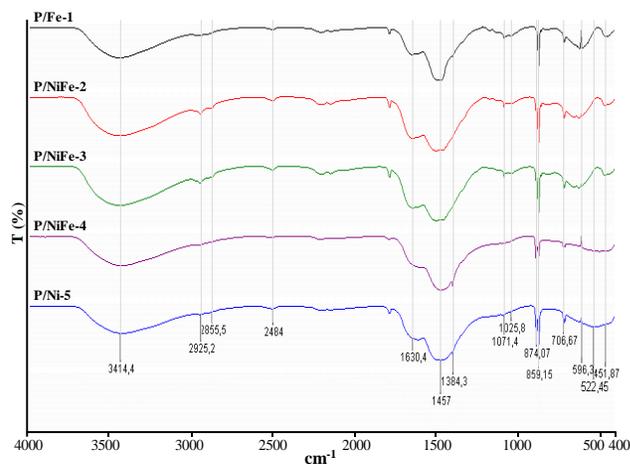


Fig. 2. Espectros infrarrojos FTIR de los óxidos tipo Perovskitas de  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3$ .

En todos estos materiales se observa una banda ~3414.4  $cm^{-1}$  asociada con estiramientos de tensión de grupos O-H, debido a la presencia de moléculas de agua coordinadas en los óxidos mixtos (Anacona y col., 2013; Ramos y col., 2015; Neira y col., 2016). Entre 2925.20 y 2855.50  $cm^{-1}$  se pueden observar dos bandas que corresponden a cambios en la

distancia interatómica (tensión) a lo largo del eje del enlace  $CH_2-C=O$  con hibridación  $sp^3$ ; estos grupos provienen del posible exceso de combustible en la síntesis del material (Wade, 2004).

La señal en 2484.0  $cm^{-1}$  corresponde a vibraciones del enlace simétrico  $sp^2$  del  $O=C=O$  (contribución del aire que rodeaba al sistema de reacción de síntesis) (Harish y col., 2017). En 1630.40  $cm^{-1}$  se tiene un pico ancho de mediana intensidad asociada a la deformación asimétrica permitida del ion carboxilato,  $COO-M$ , debido a un quelato formado en el proceso de reacción (Hernández y col., 2006). La banda a los 1457.0  $cm^{-1}$  se asigna a vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos ( $NO_3^-$ ) procedentes de la síntesis experimental 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).

Por otro lado, la señal cercana a los 1384.30  $cm^{-1}$ , corresponde al modo de tensión/estiramiento simétrico de grupos  $NO_2$  (enlace N-O) asociados a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006). Las bandas presentes en 1071.40 y 1025.80  $cm^{-1}$  corresponden a modos de flexión en el plano del enlace C-O asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, presentes en los precursores y que contienen información sobre el  $NH_4OH$  adicionado en el proceso de ajuste del pH (Gómez, 2010).

A baja longitud de onda se encuentran las señales características de los modos vibracionales permitidos respecto de los metales y no metales utilizados:  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , con grupos OH y átomos de oxígeno enlazados a esos metales (O-M-O) (Anacona y col., 2013). La señal aguda y moderada en 874.07  $cm^{-1}$  corresponde a vibraciones de flexión del enlace Sr-O en un sitio octaédrico (Sithole y col., 2017; Briceño y col., 2020).

Tabla 2. Asignación de bandas del espectro FTIR para las perovskitas tipo  $Sr_{0.7}Mg_{0.3}Ni_xFe_{1-x}O_3$ .

v (Ref.)	v ( $cm^{-1}$ )	Enlace	Asignación
3440	3414.4	O-H	Estiramientos de tensión simétricos y asimétricos (ancha) O-H
3050-2870	2925-2855	$CH_2-C=O$	Estiramiento de tensión (m) del enlace C-H
2368	2484	$O=C=O$	Estiramiento simétrico $O=C=O$
1650-30	1630.4	$COO-M$	Deformación del enlace $COO-M+$
1470-40	1457	N-O/C-O	Vibraciones de torsión del enlace
1384	1384.3	N-O	Estiramientos de tensión del enlace N-O
1040	1071.4	C-O	Estiramientos de tensión del enlace C-O
1025	1025.8	C-H	Flexiones fuera del plano del enlace C-H
<i>Región de huella dactilar de las interacciones M-O (baja longitud de onda)</i>			
862	874.07	Sr-O	Vibraciones de tensión del enlace Sr-O
860	859.15	Mg-O	Vibraciones de formación del enlace Mg-O
717	706.67	Sr-O	Vibración de tensión del enlace Sr-O
558	596.3	Fe-O	Vibraciones de flexión del enlace Fe-O
522	522.45	Ni-O	Vibración del enlace Ni-O
~430	451.87	Sr-O	Vibración asimétrica del enlace Sr-O
~423	413.06	Ni-O	Vibración de flexión metal-oxígeno Ni-O

Alrededor de los 859.15  $cm^{-1}$  se observa una banda debido a vibraciones de formación del enlace Mg-O cúbico

(Pei y col., 2010). El pequeño pico agudo en 706.67  $cm^{-1}$  corresponde a las vibraciones de tensión del enlace Sr-O

(Villaquirán y col., 2015). En  $596.3\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha que va desapareciendo conforme se sustituye el hierro por el níquel en la estructura del sólido, y es debido a las vibraciones de flexión del enlace Fe-O en la estructura octaédrica  $\text{MO}_6$  (Haye y col., 2017; Omari y col., 2018). La señal cercana a los  $522.45\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de tensión del enlace Ni-O (Zhu y col., 2015). En  $451.87\text{ cm}^{-1}$  aparece un pico referente a las vibraciones asimétricas del enlace Sr-O (Sultana y col., 2015). Finalmente, la banda en  $413.06\text{ cm}^{-1}$  es debido a la vibración de flexión metal-oxígeno Ni-O (Gao y col., 2012; Zhu y col., 2015). La tabla 2 muestra la asignación de las señales de los espectros infrarrojos obtenidos para los sólidos sintetizados.

### 3.2 Difracción de Rayos X, DRX

La figura 3 muestra los patrones de difracción de las perovskitas tipo  $\text{Sr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ . Para identificar 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 los sólidos es una perovskita de fórmula  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (tetraédrica), identificada con la ficha 01-070-1333 (Mueller-Buschbaum y col., 1978).

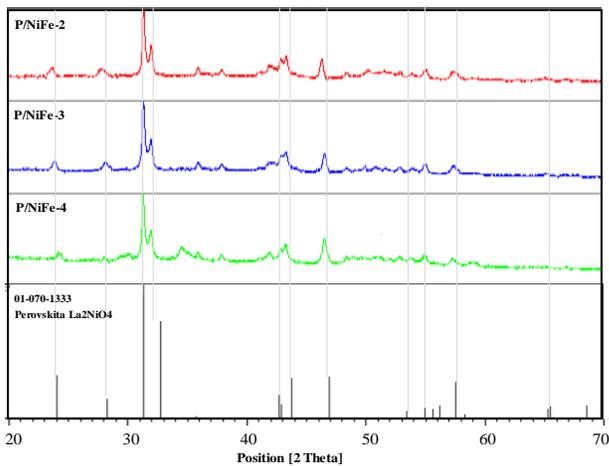


Fig. 3. Patrones de difracción de las perovskitas tipo  $\text{Sr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ . Ficha: 01-070-1333 (Perovskita  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ).

Se ha descubierto recientemente que producto de un calentamiento a temperaturas elevadas se rompe la estructura perovskita, lo cual resulta en la formación de fases metálicas llamadas *Ruddlesden-Popper* que tienden a formar perovskitas en capas tipo  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  (Savinskaya y col., 2007). La fase de perovskita identificada con la ficha 01-070-1333 sugiere una estructura de *perovskita en capas*,  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , donde  $n=1$ , del tipo  $\text{A}_2\text{BO}_4$ , específicamente  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Este tipo de material cerámico se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas (Askeland y Phulé, 2004).

#### 3.2.1 Cálculo del dominio cristalino

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos X se determinó el tamaño de dominio cristalino en los óxidos sintetizados, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 01) (Langford y col., 1978).

$$\beta = \frac{(0.89) \cdot \lambda}{\text{FWHM}_{(S)} \cdot (\cos 2\theta)} \quad (\text{Ec. 01})$$

Donde,

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

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

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

$$\text{FWHM}(S) = \frac{\text{SF} \times \text{Área}}{\text{Altura}} \quad (\text{Ec. 02})$$

Donde,

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

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

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

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

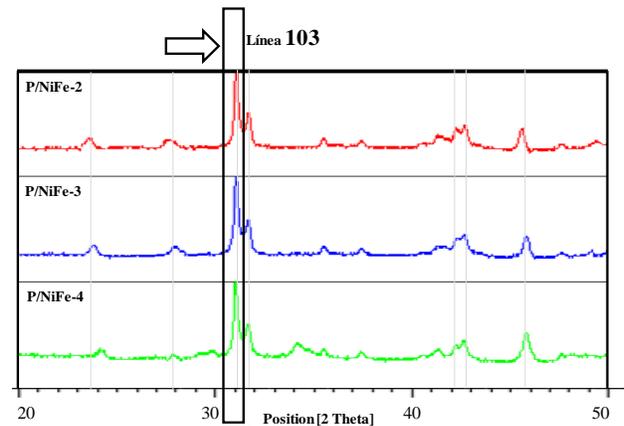


Fig. 4. Pico de línea (103) en los DRX de las perovskitas, utilizado para calcular el tamaño de dominio cristalino.

A partir de esta ecuación es posible relacionar el ancho y la intensidad del pico, con el tamaño de los dominios cristalinos,  $\beta$ . Para realizar este cálculo se seleccionaron los picos de mayor intensidad de la fase mayoritaria presente en los óxidos obtenidos (ver figura 4).

La tabla 3 muestra los valores calculados del tamaño del dominio cristalino, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 02); se observa que las perovskitas tienen un tamaño promedio por debajo del rango establecido para considerarse nanopartículas, diámetros menores a  $100\text{ nm}$ .

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

Código	SF	Área	Altura	k	$\lambda$ (Cu)	2 $\theta$	cos2 $\theta$	FWHM(S)	d(nm)
P/NiFe-2	0,85	209,8	956,6	1,00	1,54	31,3256	0,99592	0,1378	11,221
				0,89				0,1074	7,382
P/NiFe-3	0,85	256,4	996,7	1,00	1,54	31,3202	0,99542	0,1968	7,861
				0,89				0,1133	6,297
P/NiFe-4	0,85	234,1	1034,6	1,00	1,54	31,3251	0,99588	0,1378	11,222
				0,89				0,1068	7,156

### 3.3 Test Catalítico: Reformado seco de Metano

#### 3.3.1 Respuesta Instrumental

Para un cromatógrafo de gases (CGases) el factor de respuesta del detector de conductividad térmica (TCD) se determinó empleando como gas de arrastre al argón, a razón de 30mL/min a través del sistema de columnas internas del equipo.

Tabla 4. Respuesta al CO respecto del Detector TCD.

Sustancia gaseosa	Factor respuesta TCD (respecto el CO)
Hidrógeno, H <sub>2</sub>	8.29
Metano, CH <sub>4</sub>	3.76
Dióxido de Carbono, CO <sub>2</sub>	1.26
Monóxido de Carbono, CO	1.00

El horno del CGases operó en condiciones isotérmicas ~150 °C. Se verificó un factor de respuesta diferente para cada compuesto (ver tabla 4).

#### 3.3.2 Pretratamiento

Los óxidos tipo perovskitas sintetizadas se pretrataron con un flujo de hidrógeno, H<sub>2</sub>, a razón de 30mL/min, en una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta los 700°C. En esta temperatura permaneció alrededor de 15 minutos (ver figura 5).

Tabla 5. Condiciones reales para el 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 <sup>-3</sup> (mL/g.h)	120-240

#### 3.3.3 Calibración

Se calibraron ciertos parámetros como la masa, el flujo, los rangos de temperatura y la velocidad espacial, para el régimen cinético en la reacción; incluye la realización de varios experimentos preliminares. Las condiciones ideales para estudiar la cinética en los catalizadores propuestos para el sistema de reacción utilizado se pueden observar en la tabla 5.

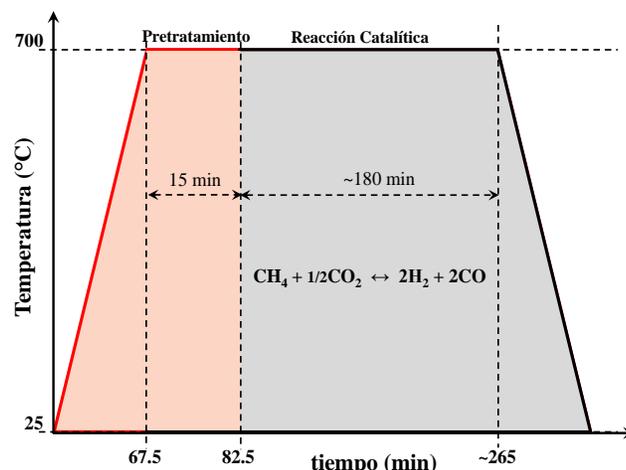


Fig. 5. Ciclo térmico de Pretratamiento y Análisis en la reacción de reformado seco de metano.

#### 3.3.4 Condiciones de la Reacción

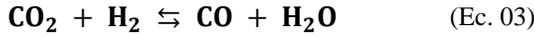
Se toman ~30 mg de la perovskita a ser empleada como catalizador en la reacción de RSM. Esta masa se coloca en un reactor de cuarzo en forma de U. Se fija una temperatura de 700°C. La relación molar CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> en la alimentación del sistema es 1:1 con un flujo volumétrico total de 40 mL y una velocidad espacial de 120.000 mL/g.h.

#### 3.3.5 Resultados Catalíticos en RSM

Las conversiones de metano y dióxido de carbono, las selectividades hacia gas de síntesis y la relación molar H<sub>2</sub>/CO para las perovskitas de Ni/Fe a 700 °C, se muestran en la figura 6.

Se encontró que la sustitución (y combinación) parcial del hierro por el níquel tiende a favorecer 1) la actividad catalítica en la reacción RSM y 2) la selectividad hacia la formación de la mezcla Syngas, H<sub>2</sub>+CO (ver figura 5). Todos los catalizadores presentan una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo de reacción (~ 200 minutos), revelando su excelente resistencia a la sinterización y poca desactivación por deposición de carbono. Esta estabilidad térmica está relacionada con la capacidad de los óxidos y sus propiedades únicas a escala nanométrica, en especial al níquel, que genera sitios metálicos con fuertes interacciones con la estructura en temperaturas elevadas (Sierra y col., 2009; García y col., 2010).

La conversión de CO<sub>2</sub> se favorece respecto del metano en todos los sólidos (P/NiFe), debido a la presencia de reacciones secundarias competitivas como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, donde parte del CO<sub>2</sub> no reacciona con el hidrógeno formado, para producir monóxido de carbono y vapor de agua (Lugo y col., 2017b) (Ec. 03).



La relación molar entre los productos de la reacción (H<sub>2</sub>/CO), muestra valores por debajo de la unidad (01), debido también a la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. 03), donde existe un aumento en la cantidad de CO y por tanto, una disminución de la relación H<sub>2</sub>/CO final del gas de síntesis o *Syngas*, correspondiente a la estequiometría de la reacción de RSM (Lugo y col., 2010).

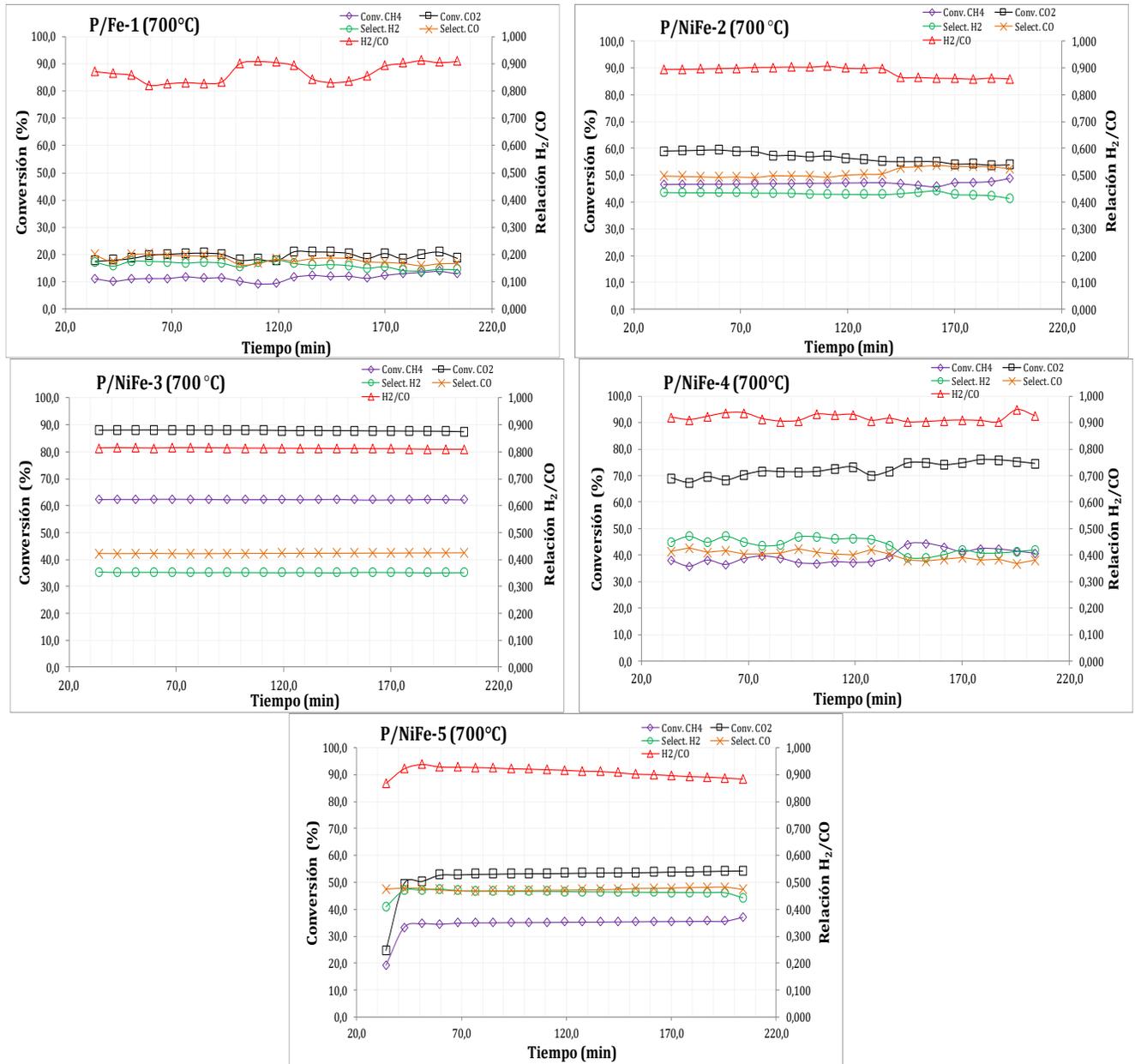


Fig. 6. Conversiones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, Selectividad a *Syngas* y relación H<sub>2</sub>/CO para las perovskitas a 700 °C.

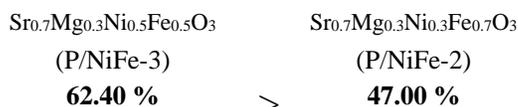
Tabla 6. Conversión % Promedio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, relación H<sub>2</sub>/CO y Selectividad hacia *Syngas*, para las perovskitas a 700°C.

Parámetro medido	P/Fe-1	P/NiFe-2	P/NiFe-3	P/NiFe-4	P/Ni-5
------------------	--------	----------	----------	----------	--------

Conversión (%) CH <sub>4</sub>	11.44	47.00	<b>62.40</b>	39.59	34.42
Conversión (%) CO <sub>2</sub>	19.48	56.41	87.87	72.36	51.86
Relación H <sub>2</sub> /CO	0.868	0.886	0.813	0.919	0.910
Selectividad (%) H <sub>2</sub>	16.05	43.04	35.33	43.78	46.21
Selectividad (%) CO	18.11	50.89	42.37	39.99	47.44
Σ>Selectividad (%) H <sub>2</sub> +CO	34.16	93.93	77.70	83.76	93.65

La selectividad a gas de síntesis está por encima del 77% para casi todos los catalizadores sintetizados; estos valores se deben probablemente 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 Ni y Fe parece mejorar las propiedades del sitio activo metálico (tabla 6).

#### Agradecimientos

Un agradecimiento especial al Laboratorio de Rayos X, de la Universidad Industrial de Santander, 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 sintetizadas en este trabajo.

#### 4 Conclusiones

Se prepararon óxidos mixtos tipo perovskitas de níquel y hierro a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS); esta metodología permite obtener materiales nanoestructurados de manera rápida, eficiente y económica.

El análisis por espectroscopia infrarroja (*FT-IR*) mostró la presencia de bandas características para las interacciones M-O, a longitudes de onda entre 900 y 400 cm<sup>-1</sup>, solapadas unas con otras, y que demuestran la presencia de los metales en los sólidos sintetizados.

El estudio por difracción de rayos X (*DRX*) identificó la fase mayoritaria presente en los materiales sintetizados, asociado a un óxido tipo perovskita, por comparación con la base de datos de ICDD, cuyo patrón de referencia de ficha 01-070-1333 corresponde a una perovskita tetragonal de lantano y níquel (La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>). Además, haciendo uso de la *DRX* y la ecuación de Scherrer, se estimó el tamaño del dominio cristalino (β), los cuales están por debajo de los 20 nanómetros.

La cromatografía de gases (*CGases*) determinó que las perovskitas de hierro y níquel pueden ser utilizadas como catalizadores heterogéneos en la reacción RSM; los sitios metálicos (Fe/Ni) parecen favorecer la actividad y selectividad de la reacción a gas de síntesis. Las cinco (5)

perovskitas muestran una buena estabilidad térmica a lo largo del tiempo en la reacción de RSM (~200 minutos), indicando que son resistentes a la sinterización y desactivación por deposición de carbono.

El orden de conversión promedio de metano en la reacción de RSM, para las perovskitas sintetizadas fue P/NiFe-3 y P/NiFe-2 con 62,40% y 47,0% respectivamente. Todas las perovskitas bimetalicas, presentan mayores conversiones del hidrocarburo a 700 °C, en comparación con las monometalicas; parece existir un efecto sinérgico entre los metales Fe y Ni que favorece la conversión.

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

La relación molar de los productos (H<sub>2</sub>/CO), se ve afectada por reacciones colaterales que se llevan a cabo en el RSM, una de ellas la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua, haciendo que pequeñas contribuciones generen un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H<sub>2</sub>/CO final.

La selectividad hacia *Syngas* muestra valores por encima del 80% en casi todos las perovskitas, debido a las condiciones extremas del análisis y a reacciones colaterales que compiten por los sitios metálicos en la superficie de la perovskita.

#### 5 Referencias

- Anacona, O., García, D., Kiminami, R. y Raigoza, C., (2013). Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> obtenidos por el método de reacción por combustión, *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 33 (1), 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<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 176 (2), pp. 159-176.
- 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*, Vol. 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](https://cavecon.org.ve/wp-content/uploads/2020/11/Perspectivas_Energeticas_2021_Petroleo_y_Gas_Natural.pdf)
- Civera, A., Pavese, M., Saracco, G. y Specchia, V., (2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, Vol. 83, pp. 199-211.
- Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H. y Ebrahimic, M., (2016). Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, Vol. 42 (3), pp. 3816-3819.
- Economides, M. y Wood, D., (2009). The state of natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 1, 1-13.
- Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, N° 01, 19 de Julio 2011, 716.
- Edwards, J. y Maitra, A., (1995). The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, Vol. 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*, Vol. 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 LaSrCrFeO<sub>3</sub> soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna. *Tesis Doctoral en Ciencias Químicas*, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 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*, Vol. 452, pp. 117-131.
- Harish, S., Sabarinathan, M., Archana, J., Navaneethan, M., Nisha, K., Ponnusamy, S., Gupta, V., Muthamizhchelvan, C., Aswal, D., Ikeda, H., Hayakawa, Y., (2017). Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, Vol. 418(part A), 147-155.
- 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*, Vol. 9 (18), pp. 4-9.
- International Energy Agency, IEA, *World Energy Outlook 2011*, Paris, 2011, OECD/IEA.
- 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*, Vol. 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<sub>2</sub>. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 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 La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 38 (1), 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., (2019). Síntesis de perovskitas A<sub>1-y</sub>A<sub>y</sub>B<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (A= La, Ca, Sr y B=Ni, Co) preparadas por el método de combustión en solución, vía radiación microondas. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 40 (1), 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 NO<sub>x</sub> on perovskites of type La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obtained via SCS. Part I. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 40 (2), 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 NO<sub>x</sub> on perovskites of type La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obtained via SCS. Part II. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 41 (2), 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*, Vol. 43 (3), pp. 245-256.
- Mueller-Buschbaum H., Lehmann U., (1978). Zum Problem der Oktaederstreckung an La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> mit einem Beitrag über CaSmAlO<sub>4</sub>. ZAAC, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (Journal of Inorganic and General Chemistry)* Vol. 447, 47-52.
- 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*, Vol. 25 (1-3), pp. 117-126.
- Mukasyan, A., Epstein, P. y Dinka, P., (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31 (2), pp. 1789-1795.
- Neira, A., Gómez, J. y Vera, E., (2016). Synthesis and characterization of a simple  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$  perovskite (Universidad del Valle). *Revista de Ciencias*, Vol. 20 (1), pp. 79-94.
- Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC, (2020). *OPEC Annual Statistical Bulletin, 55<sup>th</sup> edition*. [https://www.opec.org/opec\\_web/static\\_files\\_project/media/downloads/publications/ASB\\_2020.pdf](https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/ASB_2020.pdf)
- Patil, K., Aruna, S. y Ekambaram, S., (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 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*, Vol. 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*, Vol. 13 (3), 339-343.
- 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  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  preparados vía combustión en solución (SCS). *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 36 (2), pp. 93-104.
- 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*, Vol. 35 (2), pp. 315-325.
- Rendón, J., Moreno, L. y Valencia, J., (2006). Síntesis y caracterización de perovskitas de  $\text{LaCoO}_3$  por el método citrato. *Revista colombiana de Física*, Vol. 38 (2), pp. 906-909.
- Savinskaya, O., Nemudry, A. y Lyakhov, N., (2007). Synthesis and properties of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$  (M = Mo, W) perovskites. *Inorganic Materials*, Vol. 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  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$  (A= Pr, Ce). *Applied Catalysis A: General*, Vol. 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  $\text{CH}_4$ . *Materials Research*, Vol. 18 (4), pp. 732-739.
- Sithole, M., Omondi, B., & Ndungu, P., (2017). Synthesis and characterization of  $\text{Ce}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs. *Journal of Rare Earths*, Vol. 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*, Vol. 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*, Vol. 59 (22-23), pp. 5091-5098.
- Sultana, S., Mohammad, R., Khan, Z., Umar, K., Ahmed, A., & Shahadat, M., (2015).  $\text{SnO}_2$ -SrO based nanocomposites and their photocatalytic activity for the treatment of organic pollutants. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1098, 393-399.
- 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*, Vol. 800, pp. 113-125.
- Villaquirán, C., Medina, C., & Tirado, L., (2015). Effect of cobalt-incorporation on the properties of  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  system. *Ingeniería y Desarrollo*, Vol. 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*, Vol. 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*, Vol. 87 (1), pp. 149-153.
- Zhu, Y., Chu, W., Wang, N., Lin, T., Yang, W., Wen, J., Zhao, X., (2015). Self-assembled Ni/NiO/RGO heterostructures for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, Vol. 95, 77958-77964.

**Recibido:** 25 de abril de 2024

**Aceptado:** 09 de julio de 2024

**Lugo González, Claudio Antonio:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2017, Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.

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

**Petit Chacón, Eliel José:** Licenciado en Química, 2023, Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Correo: [elielpetit4@gmail.com](mailto:elielpetit4@gmail.com)

 <https://orcid.org/0009-0004-3623-2732>

**Torres Ibarra Rubén Darío:** Licenciado en Química, 2023, Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Correo: [rubendti.16@gmail.com](mailto:rubendti.16@gmail.com)

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

**Guerrero Rojas, Maryuri:** Licenciada en Química, 2023, Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Correo: [mar94688@gmail.com](mailto:mar94688@gmail.com)

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

**Ferreira Chacón, Carla Yanosky:** Licenciada en Química, 2023, Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Correo: [carlayanosky@gmail.com](mailto:carlayanosky@gmail.com)

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

**Pérez Dávila, Patricia:** Doctora en Química de Medicamentos, 2017, Instituto de Investigaciones Científicas, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Universidad de Los Andes. Profesora del Departamento de Química, Laboratorio de Polímeros, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. Correo: [perezdpatricia@gmail.com](mailto:perezdpatricia@gmail.com)

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

**Rondón Contreras, Jairo:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Ingeniería Biomédica de la Universidad Politécnica de Puerto Rico, San Juan, PR-USA. Email: [jrondon@pupr.edu](mailto:jrondon@pupr.edu)

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