

## Reformado de metano en seco utilizando perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ y $\text{LaNi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A: Ce ó Pr y B: Co ó Mg) como precursores del catalizador

### Dry reforming of methane with $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ and $\text{LaNi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A: Ce or Pr and B: Co or Mg) perovskites as catalysts precursors

*Jaime Gallego<sup>1,2</sup>, Germán Sierra<sup>3</sup>, Carlos Daza<sup>4</sup>, Rafael Molina<sup>4</sup>, Joël Barrault<sup>2</sup>, Catherine Batiot-Dupeyrat<sup>2</sup>, Fanor Mondragon<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Carrera 53 N.º 61-30 Laboratorio 334, Medellín-Colombia.

<sup>2</sup> Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, UMR CNRS 6503, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.

<sup>3</sup> Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Minas – Sede Medellín, Carrera 80 N.º 65-223, Bloque M3-020.

<sup>4</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 N.º 45-03, Bogotá, Colombia.

(Recibido el 11 de marzo de 2009. Aceptado el 23 de septiembre de 2009)

#### Resumen

La perovskita  $\text{LaNiO}_3$  fue sintetizada por cuatro métodos diferentes: autocombustión, sol-gel, calcinación de nitratos y *freeze-drying*. El catalizador que presentó la mayor actividad en términos de conversiones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2/\text{CO}$  fue el proveniente de la perovskita sintetizada por el método de autocombustión. Los catalizadores sustituidos parcialmente con Co mostraron una actividad inferior que aquellos con sólo Ni. Este decrecimiento en la actividad fue atribuido 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

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 66 14, fax: + 57 + 4 + 219 65 65, correo electrónico: fmondra@udea.edu.co (F. Mondragon)

se observó en los catalizadores que contienen Pr y Ce, lo cual se atribuye a las propiedades redox de los óxidos ( $\text{Pr}_Y\text{O}_X$  y  $\text{Ce}_Y\text{O}_X$ ) facilitando la gasificación de los depósitos carbonosos formados durante la reacción.

----- *Palabras clave:* Perovskitas, reformado de metano, gas de síntesis, *freeze-drying*

### Abstract

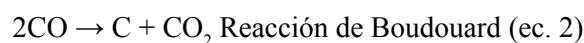
Perovskite-type  $\text{LaNiO}_3$  was synthesized by four different methods: autocombustion, sol-gel, calcination of nitrate and freeze-drying. The catalyst that presented the highest activity in terms of conversion of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  to  $\text{H}_2/\text{CO}$  was obtained from perovskites synthesized by the autocombustion method. The Co-containing catalysts showed less activity than those with only Ni. This decrease in activity was attributed to the formation of Co-Ni alloy. The Mg-substituted catalysts showed a decrease in carbonaceous deposits due probably to increased basicity of the catalysts. The greatest resistance to the accumulation of carbonaceous deposits was observed on the catalysts containing Ce and Pr, which is attributed to the redox properties of oxides ( $\text{Pr}_Y\text{O}_X$  and  $\text{Ce}_Y\text{O}_X$ ) which facilitate the gasification of carbonaceous deposits formed during the reaction.

----- *Keywords:* Perovskites, methane reforming, syngas, freeze-drying

### Introducción

Actualmente existe un consenso científico en el cual se considera que el calentamiento global es uno de los principales problemas ambientales a solucionar en el futuro. La mayor cantidad de gases causantes de efecto invernadero son originados por el consumo de combustibles fósiles; el sector agrícola contribuye colectivamente en aproximadamente un 20 % a estas emisiones de gases como son el  $\text{CO}_2$  con la disminución del carbón orgánico del suelo, el  $\text{CH}_4$  de la industria ganadera y el  $\text{N}_2\text{O}$  con el uso del fertilizantes [1]. La biomasa en promedio suministra aproximadamente el 14 % de las necesidades energéticas del mundo. Sin embargo, en algunos países este porcentaje puede llegar hasta un 35 % de la demanda energética [2]. Un uso más eficiente de este recurso como fuente de energía podría contribuir a la disminución del consumo de combustibles fósiles y también a la disminución de emisiones de gases que producen efecto invernadero [3].

La digestión anaerobia utilizada en tratamiento de biomasa da lugar a la producción de biogás, el cual es una mezcla constituida principalmente de metano (50-65 %) y de dióxido de carbono (35-50 %) [4]. El biogás se puede utilizar para obtener energía directamente por combustión o se puede transformar en gas de síntesis ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ ), por medio de procesos de reformado de metano en seco o con vapor de agua. El principal inconveniente del reformado de  $\text{CH}_4$  con  $\text{CO}_2$  para la producción de gas de síntesis es la desactivación de los catalizadores por depósitos carbonosos producidos principalmente por la reacción de descomposición del  $\text{CH}_4$  (ec. 1) y la reacción de Boudouard o de desproporción del  $\text{CO}$  [5] (ec. 2).



En este contexto, investigaciones recientes sobre reformado de metano con  $\text{CO}_2$ , se han centrado

en la obtención de materiales resistentes a la formación de depósitos carbonosos y que sean activos en esta reacción [6]. En este trabajo se evaluó el efecto del método de síntesis y de la sustitución parcial del La por Ce o Pr y del Ni por Mg o Co en la perovskita  $\text{LaNiO}_3$  sobre la actividad y estabilidad catalítica de estas perovskitas usadas como precursores del catalizador en la reacción de reformado de metano con  $\text{CO}_2$ .

## Experimental

### Preparación de los catalizadores

*Auto combustión – AC* [7]: Se utilizó glicina ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) como promotor de la ignición la cual se adicionó a una solución acuosa de nitratos de La y Ni, conservando una relación  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_2 = 1$ . La solución se calentó a  $90^\circ\text{C}$  hasta la formación de un gel. Luego al gel se le incrementó rápidamente la temperatura hasta el punto de auto-ignición de la glicina. Los materiales obtenidos fueron calcinados a  $700^\circ\text{C}$  por 10 horas permitiendo la formación de la estructura perovskita y eliminando el carbono remanente. Todas las perovskitas sustituidas con Ce, Pr, Co y Mg fueron sintetizadas por este método, ya que este fue el que brindó la mayor actividad catalítica.

*Freeze-Drying–FD* [8]: Se tomó una solución acuosa de nitratos de La y Ni la cual se atomizó sobre nitrógeno líquido bajo agitación magnética para obtener partículas congeladas de la solución. El sólido obtenido se liofilizó manteniendo una presión sobre el sistema de  $3,3 \times 10^{-2}$  mbar aproximadamente y a temperatura ambiente durante 48 horas. Después del proceso de secado el sólido se calcinó a  $700^\circ\text{C}$  por 10 h.

*Sol-Gel–SG* [9]: Se preparó una solución acuosa de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y ácido cítrico de modo tal que la relación La/Ni y  $\text{NO}_3^-/\text{ácido cítrico}$  fueran igual a la unidad. La solución se calentó hasta  $90^\circ\text{C}$ , temperatura en la que se adicionó etilenglicol (con una relación etilenglicol/ácido = 2/3) y se mantuvo la temperatura constante hasta que se observó la

formación de un gel, el cual se calcinó a  $350^\circ\text{C}$  por 4 horas y finalmente a  $700^\circ\text{C}$  por 10 horas.

*Calcinción de Nitratos–CN* [10]: Se preparó una solución de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL agua de modo que la relación La/Ni fuera igual a la unidad, esta solución se sometió a calentamiento suave para evaporar el solvente y luego se realizaron calcinaciones consecutivas a  $800^\circ\text{C}$  por 3 horas, a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas y a  $950^\circ\text{C}$  por 1 hora.

### Caracterización

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X usando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5406$  y  $\text{CuK}_{\alpha 2} = 1,5439$  Å, operado a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas se obtuvieron a  $2\theta$  entre  $10$ - $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.01^\circ$  y tiempo de conteo de 1 s por paso.

Los análisis termogravimétricos (TGA) para determinar la cantidad de depósitos carbonosos después de la reacción fueron realizados usando un equipo TA-Instruments 2950 equipado con un porta-muestra de platino. Se pesó alrededor de 10 mg del sólido y se calentó a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$  en atmosfera de aire.

Los experimentos de reducción a temperatura programada (RTP- $\text{H}_2$ ) se realizaron en un equipo de quimisorción Chembet 3000 (Quantachrome), utilizando alrededor de 60 mg de perovskita colocados en el interior de un reactor de cuarzo en forma de “U” de 6,6 mm de diámetro interno. Se utilizó una mezcla de 10 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  y una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$ .

Las áreas superficiales fueron determinadas por adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  usando el modelo BET, el equipo usado fue un sortómetro ASAP 2000 (Micromeritics). Todas las muestras fueron desgasificadas a  $250^\circ\text{C}$  por 24 h a una presión entre 5-10  $\mu\text{mHg}$ .

Los análisis por SEM se realizaron en un microscopio JEOL JSM 840. Las muestras se

depositaron sobre una cinta de grafito la cual esta soportada en un cilindro de acero. Antes de los análisis las muestras fueron recubiertas con una película de oro-cadmio del orden de los nanómetros.

Los análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se efectuaron en un equipo Philips CM120, con filamento de  $\text{LaB}_6$  equipado con un analizador de energía de dispersión de rayos X (EDX). Estos análisis se llevaron a cabo después del proceso de reducción.

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de cuarzo (d.i.= 6 mm) dispuesto de forma vertical. En cada prueba se utilizaron 10 mg de precursor (perovskita). El precursor se redujo a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{H}_2$  puro a  $30\text{ mLmin}^{-1}$  por 1 h y luego el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente en  $\text{H}_2$ . Finalmente se introdujo la mezcla de reacción  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$  y se calentó el reactor a  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Los productos de reacción se analizaron con un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo dispuesto en línea con la salida del reactor.

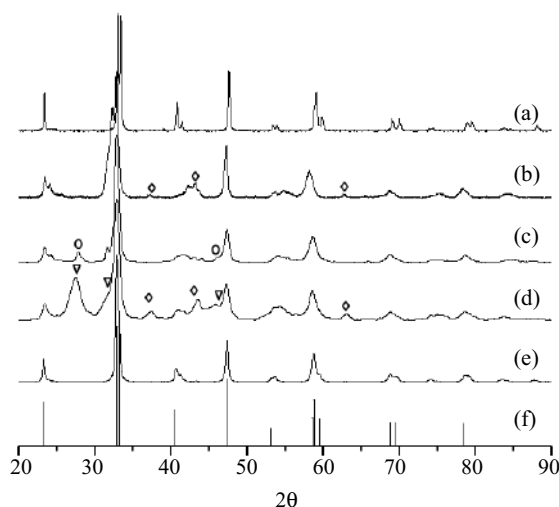
## Resultados

### Estructura cristalina

Por análisis de difracción de rayos X se encontró que los métodos de autocombustión y sol-gel son los únicos métodos con los que se obtienen fases puras. Cuando se usan los métodos CN y FD se observa la formación de una fase mayoritaria ( $\text{LaNiO}_3$ ) acompañada de impurezas como  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{NiO}$ .

Para las perovskitas sustituidas después de calcinación, el análisis de difracción de rayos X mostró que hubo formación de la fase perovskita hasta un grado de sustitución ( $X$ ) = 0,3; 0,2; 0,2 y 1 para sustitución con Pr, Ce, Mg y Co respectivamente como se observa en la figura 1. Sin embargo, para estos valores de sustitución se observan algunas impurezas. Para valores de sustitución superiores a los mostrados en la figura 2 no se observó la formación de la fase

perovskita. El Co puede tener una sustitución hasta del 100 % en la estructura ya que este tiene un radio iónico muy similar al del Ni favoreciendo así la formación de la fase perovskita. Para el caso del Ce y el Pr la segregación de óxidos después de valores de sustitución de 0,05 y 0,2 respectivamente puede deberse a que estos dos elementos pueden tomar valores de oxidación +3, +4 lo cual hace que los radios iónicos de estos elementos cambien significativamente con respecto al radio iónico del La y desfavorezca su inclusión en la fase perovskita.

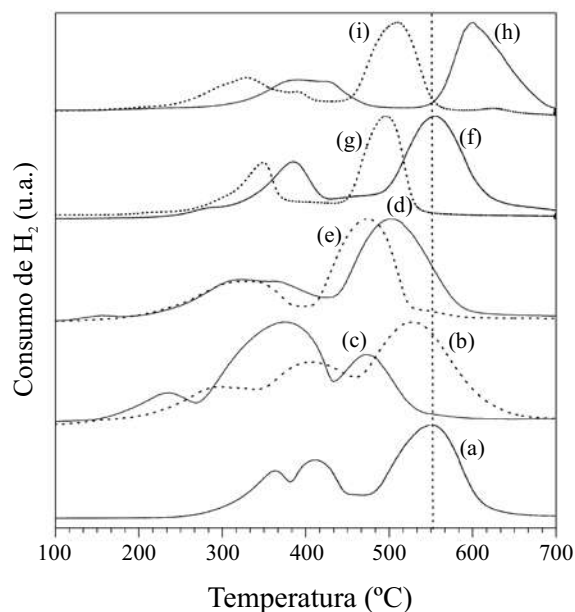


**Figura 1** Difractogramas de las muestras de perovskitas (a)  $\text{LaCoO}_3$ , (b)  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ , (c)  $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{NiO}_3$ , (d)  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3$ , (e)  $\text{LaNiO}_3$  (Autocombustión) y (f)  $\text{LaNiO}_3$ -PDF. ( $\diamond$ )  $\text{NiO}$ , ( $\circ$ )  $\text{PrO}_2$  y ( $\nabla$ )  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$

### Reducción a temperatura programada (RTP- $\text{H}_2$ )

Como se ha reportado en la literatura [11], la reducción de la perovskita  $\text{LaNiO}_3$  ocurre en tres etapas. La primera alrededor de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , la segunda a  $430\text{ }^\circ\text{C}$  y finalmente  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Para cada etapa se han propuesto diferentes reacciones, las cuales han sido determinadas utilizando análisis de difracción de rayos X in-situ. Sin embargo, diferentes autores concuerdan en que alrededor

de 610 °C el Ni se encuentra totalmente reducido. En la figura 2 se presenta el perfil de reducción para la perovskita  $\text{LaNiO}_3$ . El primer evento observado alrededor de 300 °C se atribuye a la reducción de NiO amorfo presente en la muestra, el segundo, tercero y cuarto corresponden a las diferentes etapas de reducción de la perovskita  $\text{LaNiO}_3$ , como se mencionó anteriormente.



**Figura 2** Perfil TPR (en 10 %  $\text{H}_2$  en Ar a 10 C/min) para las perovskitas: (a)  $\text{LaNiO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ , (c)  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ , (d)  $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NiO}_3$ , (e)  $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NiO}_3$ , (f)  $\text{LaNi}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{O}_3$ , (g)  $\text{LaNi}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_3$ , (h)  $\text{LaCoO}_3$  y (i)  $\text{LaNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$

Para las perovskitas sustituidas con Ce y Pr se observa una disminución en las temperaturas máximas de reducción a medida que se incrementa el contenido (X) de estos elementos en la estructura. Esto puede ser atribuido a la estabilidad de las perovskitas. Arakawa et al. [12], reportaron que la estabilidad de las perovskitas con lantánidos está determinada por el radio iónico del elemento usado; a mayor tamaño, la estabilidad de la estructura se incrementa y por lo tanto la temperatura de reducción es mayor. Los perfiles de RTP- $\text{H}_2$  obtenidos están de acuerdo

con lo reportado, ya que el La posee un radio iónico mayor que el del Ce y el Pr.

Para el caso de las sustituciones con Mg y Co se observa un aumento en las temperaturas máximas de reducción a medida que se incrementa el contenido en la estructura, esto puede deberse a las fuertes interacciones que presenta el Ni con el Mg como las que se observan en las soluciones sólidas NiO/MgO. Para el caso del Co podría explicarse a partir de la formación de la fase bimetalica Ni-Co, cuya formación se favorece bajo las condiciones de reducción utilizadas [13] y adicionalmente a la mayor dificultad de la reducción del Co en comparación con el Ni.

### Microscopía SEM

En la figura 3 se presentan las micrografías SEM para las perovskitas sintetizadas por los diferentes métodos. En estas imágenes se puede observar que el método de síntesis afecta las características morfológicas de las perovskitas. Para el caso del  $\text{LaNiO}_3$  preparado por el método AC, la morfología presentada es de tipo esponjosa debido a que durante la autocombustión se genera gran cantidad de gases de manera muy rápida provocando la formación de este tipo de porosidad. Por otra parte, la perovskita sintetizada por el método SG presenta una morfología irregular más compacta y lisa debido posiblemente a los procesos de polimerización y envejecimiento mientras que aquella sintetizada por el método FD presenta una morfología tipo granular debido posiblemente al proceso seguido en donde la aspersion sobre el nitrógeno líquido puede generar partículas semiesféricas. Debido a esta diferencia en las morfologías se presentan variaciones en la densidad relativa de las perovskitas sintetizadas por los diferentes métodos determinada de una forma cualitativa.

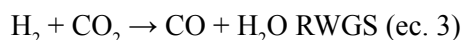
### Actividad catalítica

En la tabla 1 se presentan los resultados catalíticos después de 18 h de reacción,

utilizando las perovskitas sintetizadas por los diferentes métodos y usando una mezcla de reacción 10/10/80: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/He para un flujo total de 100 mLmin<sup>-1</sup>. Se puede observar que existen diferencias en la actividad catalítica entre la perovskita sintetizada por el método AC y las sintetizadas por los otros métodos. La perovskita sintetizada por el método AC presenta altas conversiones y una relación molar de gas de síntesis cercana a la unidad. Por difracción de rayos X se observó que después de reacción las fases presentes en el catalizador son Ni<sup>0</sup> y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. De estos resultados puede sugerirse que la fase activa para esta reacción es el Ni soportado en el oxicarbonato de La. El contenido de carbono en el oxicarbonato es de aproximadamente de 3 % (proveniente del CO<sub>2</sub>), por lo cual se infiere que no hubo una acumulación significativa de coque durante la reacción como se observa en los resultados obtenidos por análisis TGA mostrados en la tabla.

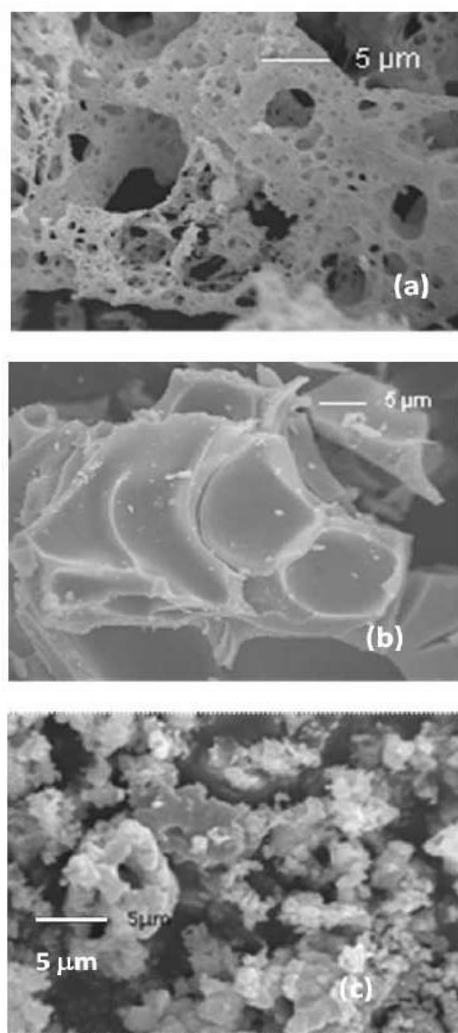
Una de las posibles explicaciones de la diferencia en las actividades catalíticas de la perovskita sintetizada por los diferentes métodos puede ser la diferencia en la densidad relativa, lo cual fue mencionado anteriormente, haciendo que aumente el tiempo de contacto del catalizador con los gases reactivos con el material de menor densidad. Para este caso, la perovskita sintetizada por el método AC presentó la menor densidad correlacionándose esto con la actividad catalítica.

Para todos los casos la conversión de CO<sub>2</sub> es superior a la del CH<sub>4</sub>, y la relación H<sub>2</sub>/CO es inferior a 1. Este fenómeno se explica con la aparición de la reacción inversa de desplazamiento gas-agua (RWGS; ec. 3), la cual incrementa la conversión del dióxido de carbono y disminuye la relación de gas de síntesis:



Por otro lado el método de preparación tiene efectos significativos en el área superficial en las perovskitas pero, como se mencionó anteriormente, proporciona diferencias en las densidades

relativas y esto podría estar afectando los resultados de actividad catalítica. Debido a que la perovskita sintetizada por el método AC presentó los mejores resultados de actividad catalítica, las perovskitas sustituidas se sintetizaron únicamente por este método tal y como se mencionó en la sección experimental.



**Figura 3** Micrografías SEM para la perovskita LaNiO<sub>3</sub> sintetizada por los diferentes métodos. (a) Autocombustión, (b) Sol-gel y (c) freeze-drying

Los resultados de actividad catalítica en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono para las series La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (A: Ce o Pr) y LaNi<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (B: Mg o Co) se presentan en la

tabla 2. Para estos materiales se utilizaron 10 mg de catalizador y una mezcla de reacción 50/50:  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  con un flujo total de  $100 \text{ mLmin}^{-1}$  sin el uso de gas de dilución. Estas condiciones fueron seleccionadas con el objetivo de alejarse del equilibrio termodinámico y poder observar de una forma más clara las diferencias en actividad catalítica. Adicionalmente, estas condiciones

sin gas de dilución son apropiadas para una futura aplicación industrial, pudiéndose utilizar como mezcla de reacción una mezcla real de biogás. Para el cálculo del porcentaje de carbono depositado se corrigió el valor final obtenido por TGA sustrayendo el 3% contenido originalmente determinado en el oxicarbonato proveniente del átomo de carbono del  $\text{CO}_2$ .

**Tabla 1** Resultados catalíticos y caracterización del catalizador después de 18 h de reacción

Método de preparación	Conversión (%) 700 °C			Análisis de C después reacción (%)	Área del precursor ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Fases después de reacción DRX
	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2/\text{CO}$			
AC	78	90	0,90	2,6	8	$\text{Ni}^0\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
FD	52	70	0,69	3,6	10	$\text{Ni}^0\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
SG	51	70	0,78	5,1	10	$\text{Ni}^0\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
CN	42	63	0,66	3,4	5	$\text{Ni}^0\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

En la tabla 2 se puede observar que existen diferencias en la actividad catalítica tanto en conversiones de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{CH}_4$  como en la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  y en la cantidad de carbono depositado después de reacción para las diferentes sustituciones. Para el caso de los catalizadores con Mg, se observa un ligero aumento en la conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  respecto a la obtenida con  $\text{LaNiO}_3$ , sin embargo, para todos los casos se observa una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  similar. También se observa que a medida que aumenta el contenido (X) de Mg en el catalizador disminuyen los depósitos carbonosos, lo cual puede ser atribuido a un aumento en la basicidad del material.

Para los sólidos que contenían Co, se observó una tendencia de disminución de la actividad catalítica con el incremento en el contenido de Co. La disminución en las conversiones puede ser debida al hecho de que el Ni activa más eficientemente la molécula de metano que el Co. En investigaciones previas, los autores reportaron la formación de la aleación Ni-Co y mediante estudios computacionales mostraron

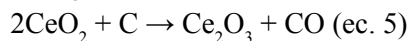
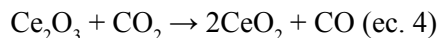
que esta aleación no interactuaba con la molécula de metano [14].

Cuando se realizan las sustituciones en posición A (Ce o Pr) se observa que las conversiones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  son similares a las obtenidas para la perovskita sin sustituir al igual que la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$ , sin embargo, se observa que a medida que se incrementa el grado de sustitución (X) se disminuyen los depósitos carbonosos después de reacción. Las propiedades redox de estos óxidos facilitan la eliminación de estos depósitos. Shyu et al. [15] reportaron que el  $\text{CeO}_2$  se reduce en atmósfera de hidrógeno hasta  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  a temperaturas cercanas a los  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Considerando que los óxidos de Pr y Ce presentan estas propiedades redox se puede plantear un mecanismo en el cual el carbono depositado por la descomposición del metano se elimina en forma de CO. En este proceso los óxidos de estos elementos se reducen a estados de oxidación intermedios por reacción con  $\text{H}_2$  y posteriormente se re-oxidan con  $\text{CO}_2$  para formar

CO (ec. 4). El óxido en un estado de oxidación mayor luego reacciona con el carbono depositado sobre el catalizador recuperando así el estado de oxidación intermedio [16] (ec. 5). Este proceso

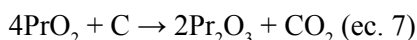
redox de eliminación de carbono depositado puede esquematizarse como:



**Tabla 2** Resultados catalíticos para los catalizadores provenientes de las perovskitas sustituidas después de 5 h de reacción

Precursor	Conversiones (%) 5h de reacción		Relación molar H <sub>2</sub> /CO	Coque (% masa)
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
LaNiO <sub>3-δ</sub>	53	51	0,47	63,0
LaNi <sub>0,98</sub> Mg <sub>0,02</sub> O <sub>3-δ</sub>	42	63	0,45	56,0
LaNi <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub>	52	65	0,47	15,0
LaNi <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub>	28	42	0,47	38,0
LaNi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3-δ</sub>	17	38	0,36	10,0
LaNi <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	3	10	0,17	2,0
LaCoO <sub>3-δ</sub>	2	4	0,10	0,0
La <sub>0,99</sub> Pr <sub>0,01</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	39	40	0,40	51,0
La <sub>0,95</sub> Pr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	40	41	0,81	0,00
La <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	40	37	0,41	52,0
La <sub>0,99</sub> Ce <sub>0,01</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	50	45	0,56	51,0
La <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	49	51	0,42	54,0
La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> NiO <sub>3-δ</sub>	50	42	0,40	16,0

En el caso de los catalizadores con Pr, el Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría reaccionar con el CO<sub>2</sub> para dar CO y O y oxidarse a Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> ó PrO<sub>2</sub> (ec. 6). Luego el PrO<sub>2</sub> podría reaccionar con el carbono depositado para producir el CO<sub>2</sub> y reducirse de nuevo a Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17] (ec. 7).

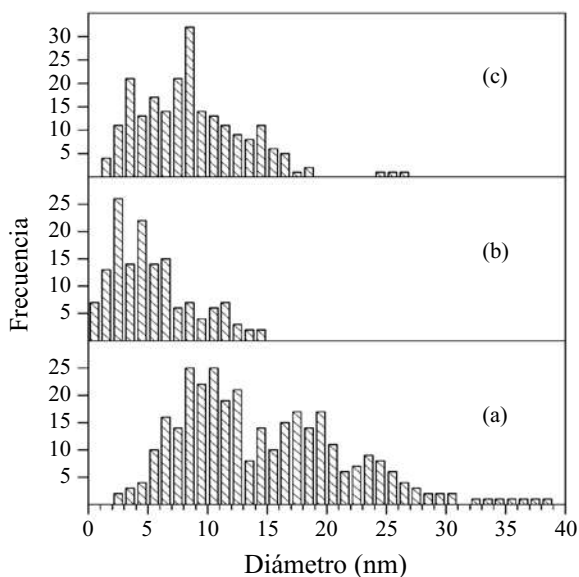


Debido a que el catalizador proveniente de la perovskita La<sub>0,95</sub>Pr<sub>0,05</sub>NiO<sub>3</sub> fue el que presentó los mejores resultados de actividad catalítica, se realizó una reacción bajo las mismas condiciones

drásticas de reacción observando que el catalizador presenta una estabilidad de hasta 100 h a las condiciones de la reacción. La actividad y estabilidad de este catalizador puede ser explicada por la propiedades redox anteriormente mencionadas y eventualmente por una disminución en los tamaños de las partículas metálicas debido a que se ha reportado que la adición de pequeñas cantidades de óxidos parcialmente reducibles favorecen la dispersión de la fase metálica y retardan los procesos de sinterización por medio del efecto conocido como SMSI (Strong metal support interaction) [18]. Parte de esta hipótesis pudo ser



corroborada por medio del análisis de las micrografías de transmisión electrónica mediante las cuales se obtuvieron las distribuciones de tamaño de partícula del Ni metálico después del proceso de reducción. Los histogramas para la distribución de los tamaños de partícula se muestran en la figura 4 en los cuales se puede observar que cuando se adiciona Pr y Ce en un 5% de sustitución, el tamaño de las partículas metálicas se hace más pequeño siendo este efecto más marcado para el caso del material con Pr.



**Figura 4** Distribución de tamaños de partícula del níquel metálico después del proceso de reducción de terminado por análisis de micrografías TEM. (a)  $\text{LaNiO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{NiO}_3$  y (c)  $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$

## Conclusiones

La perovskita  $\text{LaNiO}_3$  sintetizada por el método de auto combustión mostró ser más activa en la reacción del reformado del  $\text{CH}_4$  con  $\text{CO}_2$  respecto al  $\text{LaNiO}_{3-d}$  preparado por otros métodos.

Utilizando la serie  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-d}$ , se encontró que la actividad catalítica y la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  decrecen con el aumento en el contenido de Co. La disminución en la actividad de la serie  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-d}$ , podría ser explicada a partir de la

formación de la fase bimetálica  $\text{Ni}^\circ\text{-Co}^\circ$ , la cual fue evidenciada por DRX.

Cuando se sustituye parcialmente el La por Ce o Pr en la perovskita  $\text{LaNiO}_{3-d}$ , se observa disminución en el tamaño del  $\text{Ni}^\circ$  después de reducción a  $700^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$ .

Cuando se sustituye parcialmente el La en la perovskita  $\text{LaNiO}_{3-d}$  por Ce o Pr no se observó un incremento significativo en la actividad catalítica. Sin embargo, se observó una tendencia a disminuir la cantidad de coque cuantificada al final de la reacción. El mejor catalizador de esta serie fue el  $\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{NiO}_{3-d}$  reducido, el cual presentó gran estabilidad durante 100 h de reacción bajo condiciones drásticas ( $50/50: \text{CH}_4/\text{CO}_2$   $\text{mLmin}^{-1}$  y 10 mg de precursor) y una alta resistencia a la formación de coque.

La disminución en la acumulación de depósitos carbonos puede ser explicada a partir de la disminución del tamaño de partícula del  $\text{Ni}^\circ$  y de la capacidad redox de los óxidos de Pr y Ce.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero del programa ECOS-Nord y del programa Sostenibilidad 2009-2010 de la Universidad de Antioquia (J.G. y F.M.) G. Sierra, J. Gallego y C. Daza agradecen su beca doctoral a Colciencias y a la Universidad de Antioquia (G.S. y J.G.), y al Dr. Carlos Peláez, grupo GIEM, de la Universidad de Antioquia, por los experimentos de liofilización.

## Referencias

1. IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *Special Report, Cambridge University Press*, 2000. <http://www.ipcc.ch/pub/pub.htm>. consultada el 26 de Noviembre de 2008.
2. F. McGowan. “Controlling the greenhouse effect. The role of renewable”. *Energy Policy*. Vol. 19. 1991. pp. 110-118.
3. B. Levin, H. Zhu, M. Beland, N. Cicek, B. Holbein. “Potential for hydrogen and methane production from biomass residues in Canada”. *Bioresource Technology*. Vol. 98. 2007. pp. 654-660.

4. L. Baere. "Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future?". *Water Science Technology*. Vol. 53. 2006. pp. 187-194.
5. E. Ruckenstein, H. Wang. "Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts". *J. of Catal.* Vol. 205. 2002. pp. 289-293.
6. G. Valderrama, M. R. Goldwasser, C. Urbina, J. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Martínez. "Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides". *Catalysis Today*. Vol. 107. 2005. pp. 785-791.
7. L. Chick, L. Pederson, G. Maupin, J. Bates, L. Thomas, G Exarhos. "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders". *J. Materials Letters*. Vol. 10. 1990. pp. 6-12.
8. J. Kirchnerova, D. Klvana. "Synthesis and characterization of perovskite catalysts". *Solid State Ionics*. Vol. 123. 1999. pp. 307-317.
9. E. Campagnoli, A. Tavares, L. Fabbrini, I. Rossetti, Yu. A. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni. "Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> catalysts for the flameless combustion of methane". *Applied Catalysis B*. Vol. 55. 2005. pp. 133-139.
10. X. Wang, W. Caom. "Dielectric properties of new perovskite ceramics (Na<sub>1/4</sub>Bi<sub>3/4</sub>)(Mg<sub>1/4</sub>Ti<sub>3/4</sub>)O<sub>3</sub> and (K<sub>1/4</sub>Bi<sub>3/4</sub>)(Mg<sub>1/4</sub>Ti<sub>3/4</sub>)O<sub>3</sub>". *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 27. 2007. pp. 2481-2484.
11. G. Sierra, F. Mondragón, J. Barrault, J. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat. "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over La-Ni based perovskite precursors". *Applied Catalysis A*. Vol. 311. 2006. pp. 164-171.
12. T. Arakawa, N. Ohara, J. Shiokawa. "Reduction of perovskite oxide LnCoO<sub>3</sub> (Ln = La-Eu) in a hydrogen atmosphere". *J. of Materials Science*. Vol. 21. 1986. pp. 1824-1827.
13. O. González, J. Lujano, E. Pietri, M.R. Goldwasser. "New Co-Ni catalyst systems used for methane dry reforming based on supported catalysts over an INT-MM1 mesoporous material and a perovskite-like oxide precursor LaCo<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>". *Catalysis Today*. Vol. 107-108. 2005. pp. 436-443.
14. G. Sierra, C. Batiot Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, F. Mondragón. "Dry reforming of methane over LaNi<sub>1-y</sub>ByO<sub>3±δ</sub> (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor". *Applied Catalysis A*. Vol. 334. 2008. pp. 251-258.
15. J. Shyu, W. Webor, H. Gandhi. "Surface characterization of alumina-supported ceria". *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 92. 1988. pp. 4964-4970.
16. P. Harrison, I. Ball, W. Azelee. "Nature and Surface Redox Properties of Copper(II)-Promoted Cerium(IV) Oxide CO-Oxidation Catalysts". *Chemistry of Materials*. Vol. 12. 2000. pp. 3715-3725.
17. W. Wang, P. Lin, Y. Fu, G. Cao. "Redox Properties and Catalytic Behavior of Praseodymium-Modified (Ce-Zr)O<sub>2</sub> Solid Solutions in Three-Way Catalysts". *Catalysis Letters*. Vol. 82. 2004. pp.19-27.
18. X. Cai, X. Dong, W. Lin. "Effect of CeO<sub>2</sub> on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for autothermal reforming of methane". *J. of Natural Gas Chemistry*. Vol. 17. 2008. pp. 98-102.