

## REFORMACIÓN DE METANO CON CO<sub>2</sub> SOBRE PEROVSKITAS La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Fe, Mn) SÍNTETIZADAS POR EL MÉTODO DE AUTO-COMBUSTIÓN.

### METHANE REFORMING WITH CO<sub>2</sub> OVER La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Fe, Mn) PEROVSKITES SYNTHESIZED BY THE AUTOCOMBUSTION METHOD

GUSTAVO VALDERRAMA<sup>1</sup>(\*) Y MIREYA GOLDWASSER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Unidad de Estudios Básicos, Núcleo Bolívar. Universidad de Oriente,

<sup>2</sup>Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela,

(\*)e-mail: vgustavo@udo.edu.ve

#### RESUMEN

Se prepararon óxidos tipo perovskita La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Fe, Mn; x = 0, 0,2) por el método de auto-combustión. Los mismos fueron usados como precursores catalíticos en la reformación de metano con CO<sub>2</sub> para producir gas de síntesis (CO + H<sub>2</sub>). La reacción se llevo a cabo a 700°C y 1 atm de presión, bajo régimen de pulsos con una relación de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1. Se observa que la perovskita LaNiO<sub>3</sub> muestra una alta actividad mientras que La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Co, Fe, Mn) no presenta actividad. La actividad catalítica varía con el contenido de Sr en el siguiente orden: LaNiO<sub>3</sub> > La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>NiO<sub>3</sub> >> La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ~ La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> > La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. Los resultados de DRX revelan que la reducción de los sólidos ocurre a través de especies intermediarias hasta formar Ni<sup>0</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SrO. Durante el curso de la reacción el níquel permanece bajo la forma Ni<sup>0</sup> mientras que se forman las fases SrCO<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que permiten la oxidación de metano y la regeneración de la fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La falta de formación de carbón se atribuye a la presencia de estas fases.

PALABRA CLAVE: Reformación, gas de síntesis, perovskita, auto-combustión

#### ABSTRACT

Perovskite-like oxides of the La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub> type (M = Co, Ni, Fe, Mn; x = 0, 0.2) were prepared by the autocombustion method and used as catalytic precursors in the CO<sub>2</sub> reforming of methane to produce synthesis gas (H<sub>2</sub> + CO). The reaction was carried out in a pulse regime at 700°C and 1atm with a CH<sub>4</sub> to CO<sub>2</sub> ratio equal to 1. The LaNiO<sub>3</sub> perovskite revealed an increased activity, whereas the La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Co, Fe, Mn) presented none. The Sr content influenced the catalytic activity as follows: LaNiO<sub>3</sub> > La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>NiO<sub>3</sub> >> La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ~ La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> > La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. X-ray diffraction shows that solid reduction occurs through intermediate phases until Ni<sup>0</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SrO are formed. The nickel remains under the Ni<sup>0</sup> form throughout the reaction while phases SrCO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, which allow for the oxidation of methane and the regeneration of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, are formed. The lack of carbon formation is ascribed to the presence of these phases.

Key Words: CO<sub>2</sub> methane reforming, syngas, perovskite, autocombustion

#### INTRODUCCIÓN

Venezuela posee grandes reservas de gas natural otorgándole un lugar privilegiado a nivel mundial, lo que ha generando una política vanguardista que contempla la exploración y producción de gas natural y sus características lo ubican como el energético del futuro, en este sentido Venezuela juega un papel muy importante. La transformación del gas natural (cuyo componente principal es el metano) y del dióxido de carbono en hidrocarburos de peso molecular más elevados, representa

en la actualidad una alternativa química y tecnológica de extraordinaria repercusión en petroquímica, además de reducir las emisiones de estos gases invernaderos al ambiente. La alternativa de obtener en una primera fase gas de síntesis (CO + H<sub>2</sub>), por reformado del metano con vapor de agua, seguida de una segunda etapa de hidrogenación conforme al proceso Fischer-Tropsch ya es clásica. Sin embargo, el balance energético desfavorable de la etapa de reformado apunta hacia otras soluciones tales como la oxidación parcial de metano (OPM) y la reformación seca de metano (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>). Existe

mucho interés en el estudio de la reformación catalítica de metano con CO<sub>2</sub>, debido a las mejoras tecnológicas asociadas a estos procesos y a la alta valorización de los líquidos que se generan, los cuales cumplen cada vez más con las exigentes especificaciones ambientales a nivel mundial (Noticias BBC MUNDO.com, 2005).

La reacción de reformación de CH<sub>4</sub> con CO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo en su mayor parte sobre catalizadores metálicos del grupo VIII soportados sobre una variedad de óxidos. El orden de actividad presentada en la literatura es: Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe, Cu (Rostrup-Nielsen y Bak Hansen, 1993). Sin embargo, el principal problema de esta reacción es la desactivación o destrucción del catalizador debido a la formación de depósitos de carbón, provenientes de la reacción de Boudouard y/o por la descomposición de metano. Además, se ha reportado (Bradford y Vannice, 1999) que la formación de carbón esta favorecida sobre grandes aglomerados metálicos.

En este sentido, los óxidos tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>) de estructuras bien definidas muestran un alto potencial para dicha reacción, ya que pueden producir partículas del orden de los nanómetros con altas dispersiones metálicas Pietri *et al.* (2001) que desfavorece la formación de depósitos de carbón e incrementa la actividad y estabilidad del sólido (Goldwasser *et al.*, 2003). También se puede suprimir la formación de carbón por adición de metales alcalinos térreos con alta basicidad (Horiuchi *et al.*, 1996).

En este trabajo se sintetizaron óxidos tipo perovskita La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Fe, Mn) para ser usados como precursores catalíticos en la reacción de metano con CO<sub>2</sub>, con la finalidad de evitar la formación de carbón y de estudiar el efecto de la sustitución parcial de La por Sr sobre el comportamiento catalítico.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de los Catalizadores

Los sólidos La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Fe, Co, Ni, Mn; x = 0, 0,2) se sintetizaron por el método de auto-combustión (Pechine, 1967), preparando una solución acuosa de los nitratos metálicos con glicina H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H en una relación molar de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NH<sub>2</sub> = 1. Luego se evapora lentamente el solvente hasta formar un gel, el cual se calienta hasta 1200°C, obteniéndose un sólido precursor. Dicho sólido se calcina a temperaturas entre 700° y 900°C por 6h, obteniéndose la perovskita deseada.

### Caracterización de los Sólidos

#### Área Superficial (BET)

El área superficial específica de todos los sólidos calcinados se determinó por adsorción de N<sub>2</sub>, utilizando un equipo Micromeritics Flow Sorb II 2300. Esta técnica consiste en determinar la cantidad de gas N<sub>2</sub>, necesario para la formación de la monocapa de moléculas de gas sobre la muestra, realizada a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido (-196°C). El pretratamiento para eliminar la humedad de los sólidos, se realizó a 350°C durante 2h. Las medidas fueron tomadas utilizando una mezcla de Ar:N<sub>2</sub> 70:30.

#### Reducción y Oxidación a Temperatura Programada (RTP-OTP)

Las técnicas RTP/OTP permiten encontrar las condiciones más eficientes de reducción y oxidación del sólido, como también el cálculo del porcentaje de fase metálica en el catalizador (sí el factor estequiométrico de la reacción de reducción es conocida). En la técnica RTP, el catalizador oxidado es sometido a un aumento de temperatura programada de 4°C/min hasta 900°C, mientras se pasan pulsos (cada dos min) de gas reductor (H<sub>2</sub> arrastrado por un gas inerte (Ar) con un flujo de 30ml/min) sobre el sólido. Seguidamente se somete al reactor a una corriente externa de aire frío para llevarlo a temperatura ambiente. Luego se somete al sólido reducido a OTP bajo un flujo de mezcla gaseosa oxidante (oxígeno en helio) y con las mismas condiciones anteriores. La reducción y oxidación se miden continuamente, siguiendo el cambio en la composición de la mezcla reactiva después que pasa sobre la muestra. Antes de los análisis de RTP/OTP los sólidos se someten a una desgasificación térmica a 600°C por 2h, bajo atmósfera de argón.

#### Difracción de Rayos X (DRX).

Tiene como objetivo principal determinar la estructura interna del sólido, tomando en cuenta la Ley de Bragg que rige este fenómeno. Los difractogramas se obtienen en un Difractómetro D500 Siemens. La fuente de rayos X es un ánodo de Cu (radiación K $\alpha$  = 1.5418Å) con voltaje de 40KV e intensidad de 30mA. Las condiciones del registro son: barrido angular entre  $\theta$ -2 $\theta$  y medición en 2 $\theta$  entre 10°-95°, con intervalo de medición de 0,01 y tiempo de adquisición 1s. Se utilizó el método de la cámara de polvo, que consiste en triturar finamente el sólido sobre un mortero, luego se coloca en un porta muestra distribuyendo al azar los granos finos de la muestra, la cual se irradia con la línea K $\alpha$  del Cu, obteniéndose el difractograma.

## Pruebas Catalíticas

### Reacción de Reformación de Metano con CO<sub>2</sub>

Los sólidos se someten inicialmente a una desgasificación a 600°C por 2h, bajo atmósfera de argón. La reacción se llevo a cabo sobre 50mg de sólido a 700°C previamente reducidos a 700°C y sobre el sólido sin reducción. Se hacen pasar pulsos de mezcla de CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> (relación 1:1) cada 7 min, a través de un reactor de cuarzo de lecho fijo. A la salida del reactor se coloca perclorato de magnesio para atrapar el agua producida durante la reacción y evitar que esta llegue al detector de conductividad térmica. Se utiliza una columna carbo sieve para separar los componentes gaseosos y luego se analizan a través de un espectrómetro de Masas. Al finalizar la reacción el sólido se somete a un análisis de OTP para verificar si hubo formación de carbón, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

### Cálculos

A partir de las áreas encontradas de cada gas, en el espectrómetro de masas, se llevan a cabo los cálculos de conversión y selectividades que se obtienen durante la reacción de reformación seca de metano.

% Conversión (%X)

$$\%X_{\text{CH}_4} = [(A_{\text{CH}_4(i)} - A_{\text{CH}_4(f)})/A_{\text{CH}_4(i)}]*100 \quad (1)$$

$$\%X_{\text{CO}_2} = [(A_{\text{CO}_2(i)} - A_{\text{CO}_2(f)})/A_{\text{CO}_2(i)}]*100 \quad (2)$$

Donde: A<sub>CH<sub>4</sub>(i)</sub>, A<sub>CO<sub>2</sub>(i)</sub> son las áreas de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> inyectados al sistema inicialmente (antes de la reacción) A<sub>CH<sub>4</sub>(f)</sub>, A<sub>CO<sub>2</sub>(f)</sub> son las áreas de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> (después de la reacción) (A<sub>CH<sub>4</sub>(i)</sub> - A<sub>CH<sub>4</sub>(f)</sub>), (A<sub>CO<sub>2</sub>(i)</sub> - A<sub>CO<sub>2</sub>(f)</sub>) son las áreas de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> que reaccionan.

% Selectividad (%S)

$$\%S_{\text{CO}} = [\eta\text{CO}_{\text{formados}}/(\eta\text{CH}_4 + \eta\text{CO}_2)_{\text{reac}}]*100 \quad (3)$$

$$\%S_{\text{H}_2} = [\eta\text{H}_{2\text{formados}}/2\eta\text{CH}_{4\text{reac}}]*100 \quad (4)$$

$$\text{CH}_{4\text{reac.}} = (\eta\text{CH}_{4(i)} - \text{CH}_{4(f)}) \quad (5)$$

$$\text{CO}_{2\text{reac.}} = (\eta\text{CO}_{2(i)} - \text{CO}_{2(f)}) \quad (6)$$

Donde: ηCH<sub>4</sub>, ηCO<sub>2</sub> reac., son los moles de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> que reaccionan; ηCO<sub>formados</sub>, ηH<sub>2</sub> formados son los moles formados de CO e H<sub>2</sub>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de difracción de rayos X, área superficial específica y reducción-oxidación a temperatura programada RTP-OTP están resumidos en la tabla 1. De acuerdo a los resultados de DRX, se observa que el método de auto-combustión es apropiado para la síntesis de fases cristalinas de óxidos tipo perovskita, con valores de áreas superficiales en el orden de 3-40 m<sup>2</sup>/g, la cual disminuye al aumentar la temperatura de calcinación debido a la sinterización que sufre el sólido (Rao and Gopalakrishnan, 1986).

**Tabla 1.** Caracterización de los sólidos sintetizados

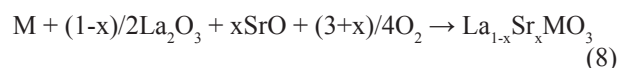
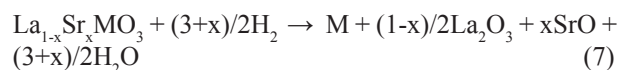
SÓLIDO PRECURSOR	Tcal (°C)	A.S (m <sup>2</sup> /g)	DRX Fase inicial	%Red	DRX Después de Redox
LaFeO <sub>3</sub>	800	10,8	LaFeO <sub>3</sub>	13.9	LaFeO <sub>3</sub>
	700	24,5		0.8	
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeO <sub>3</sub>	800	13,6	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeO <sub>3</sub>	2.1	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeO <sub>3</sub>
	900	3,0		1.4	
LaCoO <sub>3</sub>	700	5,3	LaCoO <sub>3</sub>	81.9	LaCoO <sub>3</sub>
	700	11,7		84.1	
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CoO <sub>3</sub>	800	10,2	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CoO <sub>3-x</sub>	82.4	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CoO <sub>3</sub>
	900	4,5		84.6	
LaMnO <sub>3</sub>	700	39,8	LaMnO <sub>3</sub>	16.2	LaMnO <sub>3</sub>
	700	11,7		84.1	
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	700	29,1	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	19.8	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>
	5800	6,0	LaNiO <sub>3</sub>	84.0	La <sub>2</sub> Ni <sub>0,4</sub> , NiO
LaNiO <sub>3</sub>	700	9,0	La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub> , NiO	86.0	
	800	7,9	La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub> , NiO	85.8	
	900	3,2	La <sub>1,52</sub> Sr <sub>0,38</sub> NiO <sub>3,86</sub> , NiO	86.3	La <sub>1,71</sub> Sr <sub>0,19</sub> NiO <sub>3,9</sub> , NiO

El aumento del contenido de Sr no produce cambios significativos en el área, sin embargo, incrementa el porcentaje de reducción (tabla 1). Este efecto se debe a la formación de vacancias de oxígenos cuando se sustituye cationes trivalentes por divalentes [ $r_{La^{3+}}=1.36\text{Å}$ ,  $r_{Sr^{2+}}=1.44\text{Å}$  respectivamente] Shannon, 1976, las cuales favorecen la difusión de los oxígenos desde el interior del sólido hasta la superficie donde son removidos con mayor facilidad por el gas reductor (Tejuca *et al.*, 1989).

La temperatura de calcinación no ejerce un efecto importante sobre la reducción del sólido (tabla 1), demostrando que los procesos redox dependen de la naturaleza del metal de transición. Además, se ha reportado (Rao y Gopalakrishnan, 1986) que el incremento de la temperatura de calcinación produce fases cristalinas bien definidas.

#### Reducción y Oxidación a Temperatura Programada (RTP/OTP).

Los procesos redox que ocurren en los óxidos tipo perovskita, se describen a través de las siguientes reacciones (Petunchi and Lombardo, 1990):



En la figura 1, podemos observar el comportamiento de los diferentes metales durante los procesos redox. Se obtiene el siguiente orden de reducción: Ni > Co » Mn > Fe y oxidación: Co > Ni » Mn ≈ Fe. Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos por Fierro *et al.*, 1985. En la figura 1a-b, se observa que las perovskitas de Ni y Co se reducen y reoxidan con mayor facilidad. Los procesos redox que ocurren sobre los sólidos de Co son reversibles ya que se obtiene la misma fase de partida  $LaCoO_3$  después del tratamiento redox (tabla 1). Sin embargo, para el Ni estos procesos no son reversibles ya que se obtiene finalmente una estructura tipo espinela  $La_2NiO_4$ . También se observa la formación de tres picos durante la RTP sobre los sólidos del Ni y Co (Fig. 1a), lo que hace suponer que la reducción ocurre a través de diferentes especies, las cuales se pueden deducir a partir del análisis DRX in situ bajo atmósfera de  $H_2$ .

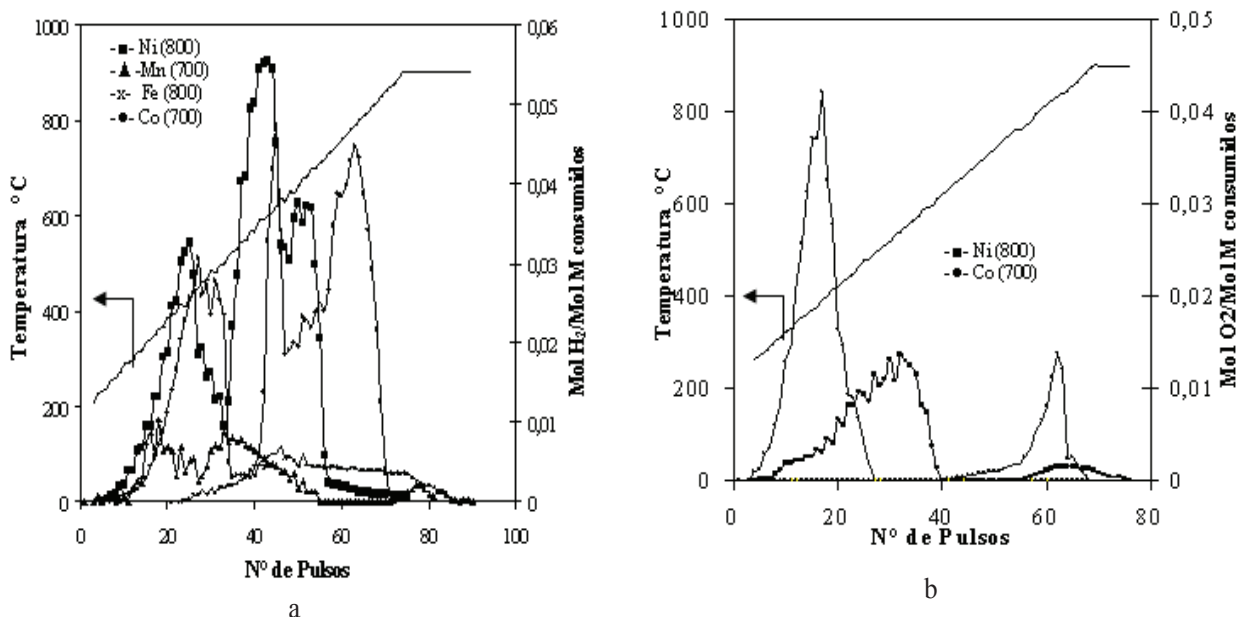


Fig. 1. Efecto de la naturaleza del metal de transición sobre RTP (a) y OTP (b) en  $LaMO_3$ .

Los sólidos con Fe y Mn se reducen muy poco (Fig. 1a) y no se reoxidan (Fig. 1b), indicando que son estructuras perovskitas muy estables, lo que hace suponer que no existe movilidad de los oxígenos de la red y por lo tanto no migran hacia la superficie, reduciéndose únicamente las especies de oxígenos existentes sobre la superficie. En general, se observa que los procesos redox en los sólidos estudiados  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) dependen de la naturaleza del catión B y del grado de sustitución del catión A. Cuando se sustituye parcialmente  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  se facilita la reducción del sólido, debido al debilitamiento de los enlaces de oxígenos sobre la superficie (Voorhoeve, 1977). La pequeña cantidad de  $\text{Sr}^{2+}$  introducida en la estructura perovskita no modifica notablemente la reducibilidad de estos sólidos, sin embargo pueden ocurrir cambios marcados sobre la superficie de estos compuestos.

### Difracción de Rayos X

A fin de determinar las posibles especies que se forman durante la reducción de las perovskitas  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  y  $\text{LaNiO}_3$ , se llevó a cabo la difracción de rayos X "in situ", donde el sólido (pulverizado con etanol) se colocó sobre una placa de platino dentro del equipo de difracción, para luego someterlo a un aumento de temperatura programada de 5°C/min bajo atmósfera de hidrógeno hasta 900°C. Se tomó un difractograma a la temperatura ambiente y luego a partir de 200°C se tomaron difractogramas cada 50°C.

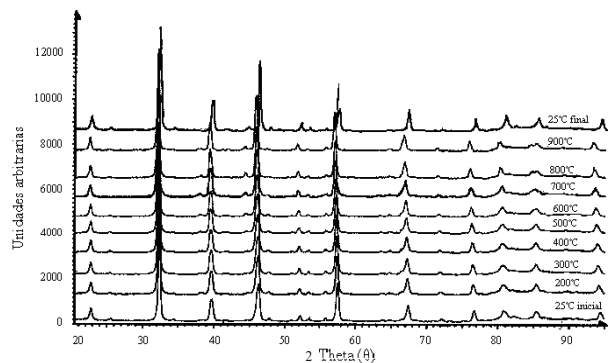


Fig. 2. Fases cristalinas en función de la temperatura de reducción sobre  $\text{LaFeO}_3$

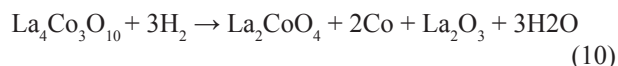
La figura 2 indica que la perovskita  $\text{LaFeO}_3$  no se reduce, manteniendo su estructura durante el rango de temperatura estudiado.

Sin embargo, la reducción "in situ" de  $\text{LaCoO}_3$  ocurre a través de especies intermediarias. Se observa que a

450°C se forma la fase  $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$  sin destrucción total de perovskita. Con estos resultados podemos inferir que la reducción procede primero sobre la superficie y luego sobre el interior (bulk) del sólido:



A 600°C se forma la fase espínela  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ . Proponiendo un segundo paso de reducción:



Finalmente se observa que a 800°C no existe ningún óxido y las únicas fases presentes son  $\text{La}_2\text{O}_3$  y Co metálico. Proponiendo un tercer paso de reducción (Nakamura *et al.*, 1979):



Los análisis de DRX in situ sobre la perovskita  $\text{LaNiO}_3$  bajo atmósfera de  $\text{H}_2$  revelan la formación de la fase  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  a 400°C sin destrucción total de la fase perovskita. De acuerdo a la reacción:



Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Crespin *et al.*, (1983) donde proponen la reacción anterior para la reducción de  $\text{LaNiO}_3$  con 1e- por molécula a bajas temperaturas (300°C). Esta fase desaparece cerca de 600°C y se forman las fases  $\text{La}_2\text{O}_3$  y NiO además de una pequeña cantidad de Ni metálico. Se propone un segundo paso de reducción:



Finalmente se observa que la fase NiO se reduce muy rápido cerca de 700°C obteniéndose Ni metálico y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Se establece un tercer paso de reducción:



Reacción de reformación sobre  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$ )

En la figura 3 se observa que las perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) presentan una actividad pobre, ya que no se reducen por la ausencia de movilidad de los oxígenos de la red. Como es sabido la estructura perovskita no es la fase activa para la reacción sino el metal en forma reducida. Por otra parte, se observa que los sólidos de

Co previamente reducidos (50,5%) y no reducidos son inactivos para esta reacción, presentando conversiones de  $\text{CH}_4$  de  $\sim 4\%$ . Esto se debe a la temperatura de reducción utilizada ( $700^\circ\text{C}$ ), ya que a esa temperatura se favorece la formación de la estructura tipo espinela (como se discutió anteriormente, ec. 10) la cual no es activa para la reacción.

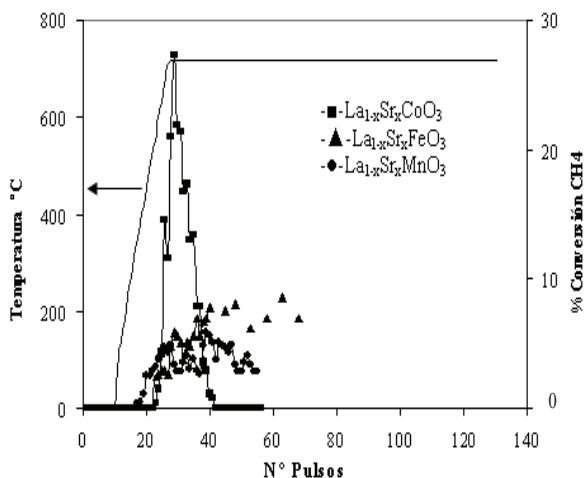


Fig. 3. Comportamiento catalítico de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) con y sin reducción previa en la reformación seca de metano.

La figura 4 muestra el comportamiento del sólido  $\text{LaNiO}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$  durante la reformación seca de metano a  $700^\circ\text{C}$ . Se observa que el Ni presenta la mayor actividad para dicha reacción, con conversiones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  de 95 y 75% respectivamente, además se mantiene constante a través del tiempo ( $\sim 10\text{h}$ ), debido posiblemente a la formación de la fase  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  que ayuda a la oxidación del metano y a la regeneración de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

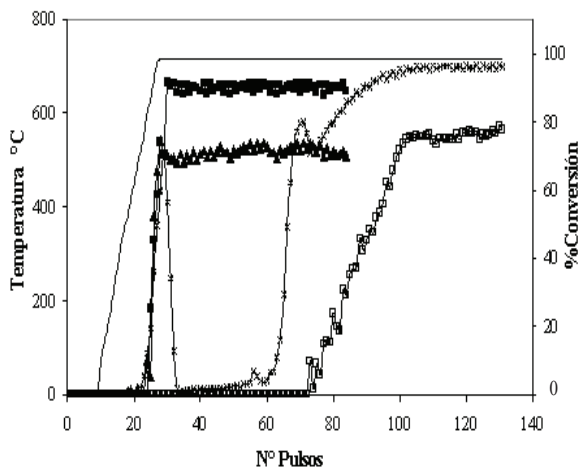


Fig. 4. Comportamiento catalítico de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  con y sin reducción en la reformación seca de metano.

Durante la reformación seca de metano sobre  $\text{LaNiO}_3$  no-red (Fig. 4) se observa un primer pico que corresponde a la reacción de  $\text{CH}_4$  con especies de oxígeno superficiales lábiles formando  $\text{CO}_2$ . El segundo pico se atribuye a la oxidación de  $\text{CH}_4$  con los oxígenos de la red, favoreciendo la dismutación de la fase perovskita hasta  $\text{Ni}^0$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . El análisis de OTP después de la reformación revela que no ocurre deposición de carbón, además el % Ni oxidado  $\sim 100\%$  indica que todo el Ni se encuentra como  $\text{Ni}^0$  explicando las altas conversiones obtenidas en este sólido. El factor estequiométrico para la reacción en estudio (Fig. 5) tiende a 1 indicando que se favorece la reacción de formación de gas de síntesis en una relación de  $\text{CO}:\text{H}_2$  igual a 1:1.

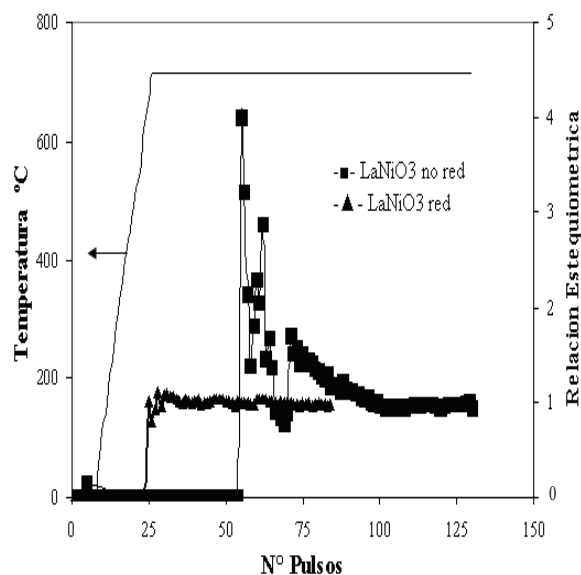


Fig. 5. Relación estequiométrica

## CONCLUSIONES

El método de auto combustión es muy apropiado para la síntesis de fases cristalinas como los óxidos tipo perovskita, además provee de áreas superficiales del orden de  $1\text{-}40\text{ m}^2/\text{gcat}$ .

La facilidad de reducción de los sólidos de Ni y Co se debe a la movilidad que presentan los oxígenos de la red hacia la superficie del sólido. Los procesos redox sobre las perovskita de Co y Ni ocurren a través de especies intermediarias que dependen de la temperatura. Estos procesos son reversibles sobre el sólido de Co, mientras que en el sólido de Ni ocurre un cambio de la fase. La reversibilidad de estos procesos juega un papel importante en la actividad que presentan estos sólidos.

Los sólidos de Co no presentan actividad debido a la temperatura de reducción (700°C) que favorece la formación de la estructura tipo espinela La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>. La alta actividad que presentan los sólidos de Ni para la reformación seca de metano se debe a la presencia de Ni<sup>0</sup> durante el curso de la reacción y a su alta dispersión sobre la matriz La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO. Este comportamiento también se debe a la formación de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que puede oxidar el metano y regenerar La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suprimiendo los depósitos de carbón.

La reformación de metano sobre LaNiO<sub>3</sub> produce una relación de S<sub>CO</sub>/S<sub>H<sub>2</sub></sub> igual a 1, proponiéndose que la reacción que tiene lugar es CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> → 2CO + 2H<sub>2</sub> que produce gas de síntesis en una relación de 1:1.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONACIT por su soporte financiero a través del Proyecto Agenda Petróleo N° 97-003739 y a la Comisión de Investigación de la Universidad de Oriente a través de proyecto N° CI-2-0101-1102/02

### REFERENCIAS

- BRADFORD M. C. J. & VANNICE M. A. 1999. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Catal. Rev.* 41 (1): 1-42.
- CRESPIN M, LEVITZ P, & GATINEAU L 1983. Reduced Forms of LaNiO<sub>3</sub> Perovskite. Part 1.- Evidence for New Phases: La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and LaNiO<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 79: 1181-1194.
- FIERRO J. L. G., TASCÓN J. M. D. & GONZÁLEZ TEJUCA L. 1985. Surface properties of LaNiO<sub>3</sub>: kinetic studies of reduction and of oxygen adsorption. *J. Catal.*, 93: 83-91.
- GOLDWASSER M. R., RIVAS M. E., PIETRI E., PÉREZ-ZURITA M. J., CUBEIRO M. L., GINGEMBRE L., LECLERCQ L. & LECLERCQ G. 2003. Perovskites as catalyst precursors: CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> on Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ru<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Sm, Nd). *Appl. Catal., A*: 255: 45-57.
- HORIUCHI T., SAKUMA K., FUKUI T., KUBO Y., OSAKI T. & MORI T. 1996. Suppression of carbon deposition in the CO<sub>2</sub>-reforming of CH<sub>4</sub> by adding basic metal oxides to a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Catal.*, 144: 111-120.
- NAKAMURA T., PETZOW G. & GAUCKLER L. 1979. Stability of the perovskite phase LaBO<sub>3</sub> (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. *Mater. Res. Bull.*, 14 (5): 649-659
- NOTICIAS BBC MUNDO.COM, 10 de Febrero de 2005. Dirección Electrónica: [http://news.bbc.co.uk/hi/spanish/specials/2005/kioto/newsid\\_4234000/4234085.stm#xql](http://news.bbc.co.uk/hi/spanish/specials/2005/kioto/newsid_4234000/4234085.stm#xql)
- PECHINI M. P. 1967. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent Office N° 3,330,697.
- PETUNCHI J. O. & LOMBARDO E. A. 1990. The effect of bulk and surface reduction upon the catalytic behavior of perovskite oxides. *Catal. Today*, 8: 201-220.
- PIETRI E., BARRIOS A., GONZÁLEZ O., GOLDWASSER M., PÉREZ-ZURITA M., CUBEIRO M., GOLDWASSER J., LECLERCQ L., LECLERCQ G. Y GINGEMBRE L. 2001. Perovskitas como catalizadores precursors para la reformación de metano: Catalizadores basados en Ru. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136: 381-386.
- RAO CN, & GOPALAKRISHNAN J. 1986. *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press.
- ROSTRUP-NIELSEN J. R., & BAK HANSEN J-H. 1993. CO<sub>2</sub> reforming of methane over transition metals. *J. Catal.* 144 (1): 38-49.
- SHANNON R. D. 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Act. Cryst. A* 32: 751-767.
- TEJUCA L. G., FIERRO L. G. & TASCÓN J. M. 1989. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Adv. Catal.*, 36: 237-328.
- VOORHOEVE R. J. H. 1977. Perovskite-Related Oxides as Oxidation-reduction Catalysts, *Advanced Materials in Catalysis*. Edited by Burton JJ and Garton RL. Academic Press, New York. 129-180.