

**OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METANO SOBRE EL MATERIAL
 $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{1,75}\text{MnO}_4$ TIPO K_2NiF_4 PREPARADO MEDIANTE EL
MÉTODO DE PECHINI.**

REINALDO CALDERÓN SUPELANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METANO SOBRE EL MATERIAL
 $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{1,75}\text{MnO}_4$ TIPO K_2NiF_4 PREPARADO MEDIANTE EL
MÉTODO DE PECHINI.**

REINALDO CALDERÓN SUPELANO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero Químico

Director

Prof. GILLES HENRI GAUTHIER

Co-Directora

Prof. SUSANA LARRONDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A mis padres quienes me han apoyado de forma desinteresada todo el tiempo, me han motivado y han dado una frase de aliento ante mis dificultades, quienes se han esforzado por que nunca me falte nada y a quienes quiero tanto. A mis 2 hermanos con los que he compartido grandes momentos y experiencias y aunque cada uno este en un lugar diferente siempre están presentes esos viejos momentos.

A todos mis amigos y compañeros de grandes luchas, en especial al “Poder Químico”, por todo su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar muy sinceramente mi agradecimiento al profesor Gilles H. Gauthier, que no solo apoyó y orientó con paciencia y sabiduría cada uno de los pasos que hicieron posible la realización de esta tesis; sino que además facilitó la posibilidad de interacción con otras personalidades que también son autoridad en el tema.

A la profesora Susana Larrondo que además de recibirme por 3 meses en su laboratorio de celdas de combustible en CITEDEF, me ayudó desinteresadamente en la realización y análisis de cada una de las medidas.

A Todos los del grupo de investigación en sólidos, que de alguna u otra manera me colaboraron durante mi estadía en CITEDEF. Especialmente a Jorge Casanova por su ayuda en difracción de rayos X, a Nicolás Dascanio por su aporte con latex y a Lucia Toscani por su colaboración con el manejo de los equipos.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la escuela de Ingeniería Química y a su grupo de docentes responsables de mi formación como ingeniero químico.

A todos los integrantes del grupo de investigación en química estructural (GIQUE) por todos sus aportes.

A los compañeros de trabajo del laboratorio de materiales, en especial a Zulma, Oscar y Aracely por todo su apoyo y colaboración ante las diferentes dificultades con el uso de los equipos.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander por colaboración con las mediciones de SEM.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, dentro del marco del proyecto #5450, llamado: Desarrollo de nuevos materiales y recubrimientos de interés tecnológicos.

CONTENIDO

RESUMEN	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. CONCEPTOS TEÓRICOS	15
1.1.1. Celdas de combustible	15
1.1.1.1. Tipos de pilas	16
1.1.1.2. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)	16
1.1.2. Óxidos con estructura tipo K_2NiF_4	18
2. METODOLOGÍA	20
2.1. Desarrollo experimental	20
2.1.1. Preparación del catalizador	20
2.1.2. Caracterización	22
2.1.2.1. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	22
2.1.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	23
2.1.3. Evaluación catalítica	23
2.1.3.1. Descripción del procedimiento	23
2.1.3.2. Análisis mediante cromatografía	25
2.1.3.3. Condiciones adecuadas para la medición de la actividad catalítica	25

2.1.4. Ensayos catalíticos	26
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	28
3.1. Caracterización	28
3.1.1. Caracterización estructural	28
3.1.2. Estudio de Reducción a Temperatura Programada	31
3.1.3. Análisis microestructural	33
3.2. Evaluación catalítica	34
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	40
A. SÍNTESIS, EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	46
A.1. Síntesis vía sol-gel	46
A.2. Condiciones adecuadas para la medición de la actividad catalítica . . .	46
A.2.1. Condición de operación de flujo pistón	47
A.2.2. Isotermia del reactor	47
A.2.3. Ausencia de gradientes de concentración y temperatura en la in- terface y la intraface	48
A.3. Cromatografía de Gases (GC)	48
A.4. Reducción a temperatura programada (TPR)	49
B. PATRÓN DE CALIBRACIÓN PARA CROMATOGRAFÍA Y TPR	51
B.1. Calibración del sistema de TPR	51
B.2. Método de medición y calibración de la señal del detector para cromato- grafía	52
B.3. Ecuaciones empleadas en el análisis de los datos	56
C. GENERALIDADES DEL PROGRAMA FULLPROF	58

LISTA DE FIGURAS

1.1.	Transformación de la energía química en eléctrica por medio de procesos tradicionales y por medio de una celda de combustible. [1]	15
1.2.	Esquema de una Celda de Combustible de Óxido Sólido	17
1.3.	Celda unidad de $La_xSr_{1-x}MnO_4$ (grupo espacial $I4/mmm$). Consiste de octaedros MnO_6 , formando capas $[MnO_2]$ en el planos xy	19
2.1.	Pasos seguidos desde la síntesis hasta la determinación de las propiedades catalíticas del $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ en la oxidación de metano.	20
2.2.	Ilustración de los 2 procesos de síntesis usados para producir los catalizadores de $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$	21
2.3.	Diagrama de flujo del proceso para la mediciones catalíticas.	24
3.1.	Perfiles de Difracción re Rayos X de la fase pura.	29
3.2.	Refinamiento mediante el método de Rietveld de $2 - LSM - C$	29
3.3.	Refinamiento mediante el método de Rietveld de $2 - LSM - N$	30
3.4.	Perfiles TPR para $1 - LSM - C$, $2 - LSM - C$ y $2 - LSM - N$	31
3.5.	Perfiles de Difracción de Rayos X después de la reducción de del material	32
3.6.	Micrografía SEM de los polvos del óxido $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ Preparados tanto con carbonatos/óxidos como nitratos. (a) 1-LSM-N (b) 2-LSM-C (c) 2-LSM-N.	34
3.7.	Actividad catalítica en función de la T de reacción. $\tau = 0,31 [mgcat * min/ml]$ y $y_{O_2}^o/y_{CH_4}^o = 0,60 [mol/mol]$. (a) Conversión de O_2 en función de la temperatura. (b) Conversión de CH_4 en función de la temperatura. (c) Producción de CO_2 en función de la conversión de O_2	35

3.8.	Actividad catalítica en función de la relación O_2/CH_4 . $\tau = 0,31 [mgcat * min/ml]$ y $T = 742^\circ C$. (a) Conversión de O_2 en función de O_2/CH_4 (b) Conversión de CH_4 en función de O_2/CH_4 (c) Producción de CO_2 en función de la conversión de O_2 .	36
3.9.	Análisis de estabilidad en función del tiempo para $2 - LSM - N$. $\tau = 0,31 [mgcat * min/ml]$, $T = 745^\circ C$ y $y_{O_2}^o/y_{CH_4}^o = 0,95 [mol/mol]$.	38
A.1.	Esquema de un reactor TPR	49
B.1.	Curva de calibración de la señal de TPR	52
B.2.	Calibración de la señal de O_2 del cromatógrafo	53
B.3.	Calibración de la señal de CH_4 del cromatógrafo	54
B.4.	Calibración de la señal de CO_2 del cromatógrafo	54
B.5.	Calibración de la señal de N_2 del cromatógrafo	55
B.6.	Calibración de la señal de H_2 del cromatógrafo	55
B.7.	Calibración de la señal de CO del cromatógrafo	56

LISTA DE TABLAS

1.1. Tipos de pilas de combustible y algunas de sus características [1]	16
2.1. Reactivos utilizados, Pureza y Laboratorio	21
2.2. Cantidad de catalizador para cada ensayo TPR y cálculo parámetros K y P	22
3.1. Parámetros de red y factores de ajuste determinados en los refinamientos Rietveld	30
3.2. Radios iónicos efectivos (Shannon-Prewitt)[2]	31
3.3. Consumo de hidrógeno en cada pico y consumo total	32
B.1. Tiempos de retención	53

RESUMEN

TITULO: OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANO SOBRE EL MATERIAL $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ TIPO K_2NiF_4 PREPARADO MEDIANTE EL MÉTODO DE PECHINI.*

AUTOR: CALDERÓN SUPELANO, Reinaldo**

PALABRAS CLAVES: SOFC, Manganitas, Estructura tipo K_2NiF_4 , Ánodo, XRD, TPR, Oxidación catalítica.

Las manganitas de lantano y estroncio $La_xSr_{2-x}MnO_4$ de estructura tipo K_2NiF_4 (fase de Ruddlesden-Popper $n = 1$) presentan buena estabilidad termoquímica e interesantes propiedades de transporte, lo que hacen que estos materiales sean buenos candidatos para ánodos de Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC). $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ fue sintetizado por el método Pechini utilizando dos tipos de precursores, es decir carbonatos/óxidos/ ($MnCO_3$, $SrCO_3$, y La_2O_3) y nitratos ($Mn(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ y $Sr(NO_3)_2$). Los materiales fueron calcinados en primera instancia a $1100^\circ C$ pero presentaban pequeñas impurezas; a una temperatura de $1300^\circ C$ se obtuvieron en ambos casos las fases puras. Para su caracterización, se utilizaron técnicas como: Difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los perfiles de Difracción de Rayos X de las fases puras fueron refinados preliminarmente utilizando el método de Rietveld. Las propiedades catalíticas del material fueron evaluadas en la oxidación total y parcial del metano. Del punto de vista estructural, los dos materiales son similares pero a 3 veces la desviación estándar existe una diferencia entre los parámetros de red refinados. La reducción del material en medio H_2/Ar ocurre en múltiples etapas y su descomposición comienza a $1100^\circ C$. Los catalizadores son selectivos hacia la oxidación total de metano y el catalizador sintetizado con nitratos mostró una mejor actividad catalítica a pesar de tener una mayor microestructura.

*Proyecto de grado. Modalidad pasantía de investigación.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de ingeniería Química. Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE). Director: Gilles H. Gauthier. Codirectora: Susana Larrondo.

ABSTRACT

TITLE: CATALYTIC OXIDATION OF METHANE OVER THE $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{1,75}\text{MnO}_4$ SYSTEM WITH K_2NiF_4 -TYPE STRUCTURE, PREPARED BY THE PECHINI METHOD.***

AUTHOR: CALDERÓN SUPELANO, Reinaldo****

KEYWORDS: SOFC, Manganite, K_2NiF_4 -type Structure, Anode, XRD, TPR, Catalytic Oxidation.

The lanthanum and strontium manganites $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ with K_2NiF_4 -type structure (Ruddlesden Popper phase $n = 1$) must be considered with good thermochemical stability and interesting transport properties, which make these materials good candidates for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) anodes. $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{1,75}\text{MnO}_4$ was synthesized by the Pechini method, using two types of precursors i.e. oxides / carbonates (MnCO_3 , La_2O_3 and SrCO_3) and nitrates. The materials were calcined the first time at 1100 °C but they showed small impurities and at temperature of 1300 °C the pure phases were obtained. The following characterization techniques were used: X-Ray, Scanning Electron microscope (SEM) and Temperature-Programmed Reduction (TPR). The X-ray diffraction profiles of the pure phases were preliminarily refined using the Rietveld method. The catalytic properties of the catalyst were evaluated in complete and partial oxidation of methane. From the structural standpoint the two materials are similar but at 3 times the standard deviation, there is a difference between the lattices parameters refined. The reduction of the catalyst using a gas mixture $\text{H}_2 - \text{N}_2$ occurs in multiple stages and its decomposition starts at 800 °C. The catalysts are selective for the complete oxidation of methane and the catalyst synthesized with nitrates showed improved catalytic activity despite having a higher microstructure.

*** Research Work.

**** Physical-Chemical Engineering College. Chemical Engineering Department. Structural Chemistry Research Group (GIQUE). Advisor Dr. Gilles H. Gauthier.

1

INTRODUCCIÓN

Una de las tecnologías que podría dar paso al mejor aprovechamiento de los combustibles fósiles y a la utilización de nuevas fuentes energéticas bajas en emisiones, son las pilas de combustible o celdas de combustible (CC). Estos dispositivos permiten la generación directa de energía eléctrica a partir de la oxidación electroquímica de un combustible y su eficiencia no se encuentra limitada por el rendimiento del ciclo de Carnot que rige el tradicional proceso de generación de energía por combustión. Existen varios tipos de celdas de combustible y suelen ser clasificadas por el intervalo de temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. Uno de estos tipos son las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), en el cual se centra este trabajo.

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizan un electrolito cerámico y su temperatura de operación está comprendida entre 600 y 1000 °C. El éxito comercial de estos dispositivos radica en la obtención de nuevos materiales para cada uno de sus componentes, que permitan trabajar de un modo más eficiente a estas temperaturas y que sean flexibles al uso de combustibles carbonados. Es aquí donde surge el interés por el material $La_xSr_{2-x}MnO_4$ tipo K_2NiF_4 como posible ánodo,¹ ya que tiene una buena estabilidad termoquímica en medio reductor y además ofrece una posible conductividad mixta[5, 6].

El objetivo de este estudio fue la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas del óxido mixto $La_xSr_{2-x}MnO_4$ ($x = 0, 25$) como posible catalizador para la reacción de oxidación total y/o parcial del metano. Este óxido fue sintetizado mediante el método de Pechini. Las técnicas utilizadas para su caracterización fueron la Difracción

¹Estos materiales ya han sido considerada como cátodos [3] y [4]

ción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Reducción a Temperatura programada (TPR).

1.1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1.1. Celdas de combustible

Una celda de combustible o pila de combustible (CC) es un dispositivo de conversión energética basado en celdas electroquímicas que produce electricidad directamente a partir de la oxidación de un combustible y la reducción simultánea de un oxidante. Cada pila consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. El combustible se suministra al ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación, y libera electrones al circuito externo. El oxidante es alimentado al cátodo donde llegan los electrones del circuito externo, y ocurre la reacción de reducción. El flujo de electrones, desde el ánodo al cátodo, produce corriente eléctrica. Los electrodos son generalmente buenos conductores electrónicos y eventualmente iónicos y el electrolito es un conductor iónico y aislante electrónico, el cual permite el transporte de iones óxido o protones u otras especies iónicas entre los dos electrodos [1].



Figura 1.1: Transformación de la energía química en eléctrica por medio de procesos tradicionales y por medio de una celda de combustible. [1]

Las pilas de combustible ofrecen una alta eficiencia en la conversión de energía química a eléctrica de 40 a 60% y para el caso de cogeneración pueden llegar hasta 80-85%. Esto se debe básicamente a que convierten la energía química en energía eléctrica en un solo paso comparado con los procesos térmicos convencionales donde la energía química

del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y finalmente en energía eléctrica. Este ciclo de transformaciones trae consigo una serie de pérdidas de eficiencia (Figura 1.1).

1.1.1.1. Tipos de pilas

Existen varios tipos de celdas de combustible que suelen ser clasificadas principalmente por el intervalo de temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. Las 5 mas conocidas son: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC). En la Tabla 1.1 se muestran algunas características para cada tipo de celda de combustible. Las pilas de combustible de óxido sólido han sido de gran interés, ya que ofrecen ciertas ventajas en comparación con los otros tipos de pilas. Incluyen materiales más económicos, pueden alcanzar eficiencias de 60 % como las MCFC y de hasta de un 85 % con cogeneración. Permiten el uso directo de combustible hidrocarbonados y además muestran relativa tolerancia a la presencia de impurezas como sulfuros.

Tabla 1.1: Tipos de pilas de combustible y algunas de sus características [1]

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Nafión®	KOH	H ₃ PO ₄	Carbonato	Óxido Sólido
Combustible	H ₂ /CO/CH ₃ OH	H ₂	H ₂ /CO	H ₂ /CO	H ₂ /CO
T (°C)	80-120	80-200	180-210	600-700	600-1000
Eficiencia (%)	40-50	50	40-80	60-80	65-85

1.1.1.2. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Una celda de combustible de óxido sólido consiste esencialmente de dos electrodos porosos separados por un electrolito denso que tiene la capacidad de transportar iones óxido. El material más empleado como electrolito (conductor iónico), corresponde a un óxido sólido no poroso, generalmente óxido de circonio (ZrO₂) estabilizado con óxido de ytrio (YSZ) o de escandio (SSZ). Normalmente el ánodo es un material compuesto de NiO e YSZ (composite) que al reducirse *in situ* forma un cermet llamado Ni/YSZ. El cátodo es generalmente una manganita, por ejemplo LaMnO₃ dopado con Sr [1]. En la figura 1.2 se muestra el esquema básico de una SOFC operando con hidrógeno.

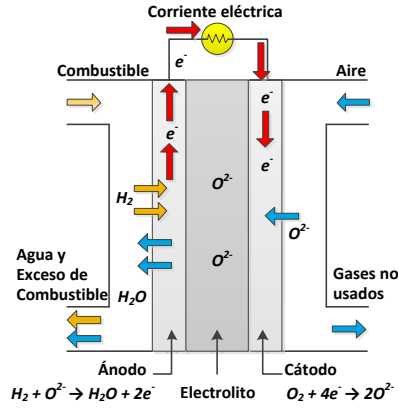
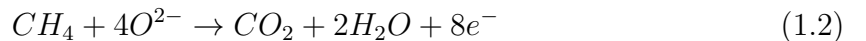
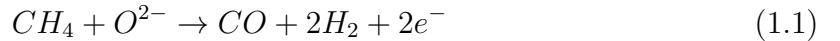


Figura 1.2: Esquema de una Celda de Combustible de Óxido Sólido

A pesar de que los cermet Ni-YSZ son los materiales más utilizados como ánodo debido a su alta conductividad mixta y excelente actividad electrocatalítica, poseen una serie de inconvenientes como la alta tendencia a formar depósitos de carbono cuando se emplean hidrocarburos, presenta envenenamiento por azufre y exhibe aglomeraciones de níquel [7]. Se han propuesto óxidos mixtos como una posible alternativa ya que pueden proveer todos los beneficios de los cermets y al mismo tiempo pueden reducir los problemas de formación de coque y envenenamiento por azufre producidos en la oxidación de los combustibles hidrocarbonados tal como el gas natural. La estructura típica de estos óxidos generalmente corresponde a la de la perovskita, y posiblemente estructuras con series homólogas a las perovskitas como las fases de *Ruddlesden – Popper* $(AO)(ABO_3)_n$.

Hay varias posibles configuraciones para la oxidación de combustibles en las SOFCs. Estas pueden ser a través de una oxidación directa del hidrocarburo en el ánodo con los iones oxígeno provenientes del cátodo, reacciones (1.1) y (1.2) o mediante la adición de algún oxidante al combustible, como aire [8] (reacción (1.3)²), o vapor de agua [9], (reacción (1.5)³) que convierten inicialmente el hidrocarburo en gas de síntesis, para que luego sea electroquímicamente oxidado a CO_2 y H_2O , reacciones (1.6) y (1.7).



²Si se utiliza un exceso de oxígeno hay una marcada tendencia hacia la oxidación total de metano [8], reacción (1.4).

³Otras reacciones secundarias que se pueden producir son por ejemplo el desplazamiento de gas al agua, Ecuación (1.8) (water gas shift reaction) y el reformado seco [10, 11, 12], ecuación (1.9).



Todas estas posibles configuraciones dependen en gran parte del óxido mixto utilizado como ánodo y de la temperatura de operación de la Celda SOFC [9].

1.1.2. Óxidos con estructura tipo K_2NiF_4

La estructura típica de los óxidos mixtos generalmente corresponde a la perovskita de composición ABO_3 , donde A es el cation de gran tamaño con coordinación 12 y B el cation de tamaño pequeño con coordinación 6. Estos óxidos han sido ampliamente investigados por su estructura bien definida y en algunos casos por su conductividad mixta (iónica y electrónica). Además, algunos tienen una alta actividad catalítica respecto a varias reacciones, en particular reacciones de oxidación [13]. Una estructura derivada de la perovskita es la estructura de tipo K_2NiF_4 que corresponde a la serie de *Ruddlesden – Popper* $(AO)(ABO_3)_n$ para $n = 1$. Óxidos con estructura K_2NiF_4 son formulados como A_2BO_4 , los cuales pueden ser descritos como una combinación de series de capas alternadas de la perovskita ABO_3 con capas AO de tipo $NaCl$ /(rock salt) a lo largo de la dirección z [14], ver figura 1.3. Las manganitas de lantano y estroncio de composición $La_xSr_{2-x}MnO_4$ forman una serie de compuestos que presenta una estructura de tipo A_2BO_4 . Estos materiales son objeto de estudio en este documento.

Las manganitas de lantano y estroncio ($La_xSr_{2-x}MnO_4$) cristalizan en la estructura tetragonal tipo K_2NiF_4 con grupo espacial $I4/mmm$ [15, 16]. Los iones manganeso son rodeados por octaedros de oxígeno los cuales son alargados según eje z , ver figura 1.3. Los enlaces $Mn - O$ coinciden con los ejes cristalográficos. La sustitución parcial de Sr^{2+} por La^{3+} reduce los sitios del manganeso lo que hace que la valencia nominal del

manganeso cambie con x como $Mn^{(4-x)+}$. En teoría para la composición $x = 0,25$ el óxido mixto posee una combinación de 75 % de cationes Mn^{4+} y 25 % de Mn^{3+} .

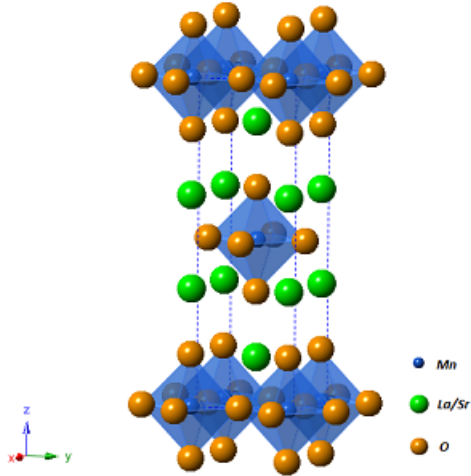


Figura 1.3: Celda unidad de $La_xSr_{1-x}MnO_4$ (grupo espacial $I4/mmm$). Consiste de octaedros MnO_6 , formando capas $[MnO_2]$ en el planos xy .

Se han reportado varios estudios sobre las propiedades de los óxidos A_2BO_4 como conductores mixtos [17, 18, 19]. Estos compuestos pueden acomodar una cantidad significativa de oxígeno no estequiométrico debido a sus propiedades estructurales únicas. Además, poseen buena estabilidad termoquímica en medio oxidante o reductor, coeficientes de expansión térmica compatibles con electrolitos tradicionales y una difusión de oxígeno mejorada en comparación con óxidos de tipo perovskita [5, 6], lo que los hace buenos candidatos para electrodos de celdas de combustible de óxido sólido. Los óxidos A_2BO_4 no han sido muy estudiados como catalizadores en comparación con los óxidos de tipo perovskita ABO_3 . Las manganitas de lantano y estroncio $La_xSr_{2-x}MnO_4$ tienen una buena estabilidad sobre amplios rangos de presión parcial de oxígeno y altas temperaturas. La expansión térmica es también comparable a los más comunes materiales de electrolitos aunque su conductividad electrónica no es muy alta [20, 21].

2

METODOLOGÍA

2.1. Desarrollo experimental

Para determinar las propiedades catalíticas del óxido $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ se siguieron varios pasos: primero se sintetizó el material siguiendo el método de Pechini. Luego se verificó la formación de la fase, mediante Difracción de Rayos x y se hizo una caracterización por TPR y SEM. Finalmente se probó el comportamiento de este óxido como catalizador en la oxidación total y parcial de metano, Figura 2.1.

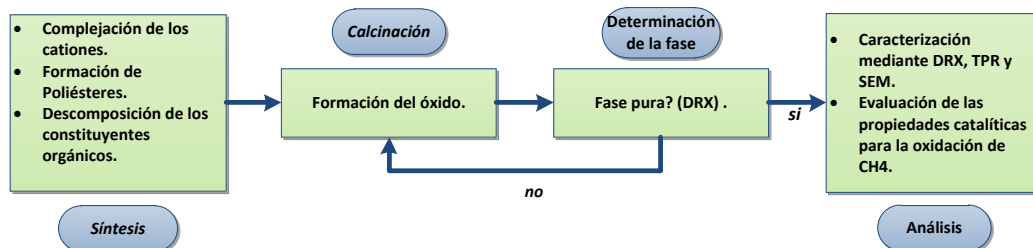


Figura 2.1: Pasos seguidos desde la síntesis hasta la determinación de las propiedades catalíticas del $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ en la oxidación de metano.

2.1.1. Preparación del catalizador

Los polvos de $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ (1 - LSM - C, 2 - LSM - C y 2 - LSM - N) fueron preparados mediante el método de síntesis de Pechini [22], ver apéndice A.1. Se hicieron 2 síntesis para el mismo catalizador partiendo de precursores diferentes. En la primera síntesis, se adicionó 0,06 moles de ácido cítrico y 0,0365 moles de ácido nítrico

a 50 ml de agua, la mezcla se puso en agitación continua a temperatura ambiente hasta que se disolvieron los ácidos; seguidamente se aumentó la temperatura a 50 °C y se agregaron las cantidades estequiométricas de $SrCO_3$, La_2O_3 y MnO_3 , (ver Tabla 2.1) donde los carbonatos y óxidos se transformaron inicialmente en nitratos, lo que facilitó su disolución; el ácido cítrico actuó como agente quelante. Después de obtener una solución estable se adicionó etilenglicol y se ajustó la T en 70 °C, allí ocurrió una polimerización y la solución líquida se transformó en un sol. Finalmente se elevó la temperatura a 90 °C para remover el exceso de solvente, donde se formó una resina intermedia. La resina se llevó a una calcinación inicial a 350 °C en aire y luego se hacen varias calcinaciones entre 800 – 1300 °C. El material se formó a 1100 °C (1-LSM-C), aunque todavía presentaba una pequeña impureza. A 1300 °C se obtuvo puro (2-LSM-C). La formación de la fase se verificó mediante Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci.

Tabla 2.1: Reactivos utilizados, Pureza y Laboratorio

Reactivo	$La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4 - Car$					$La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4 - Nit$			
	$SrCO_3$	La_2O_3	$MnCO_3$	HNO_3	$C_6H_8O_7$	$Sr(NO_3)_2$	$La(NO_3)_3$	$Mn(NO_3)_2$	$C_6H_8O_7$
Pureza [%]	≥ 99,9	≥ 99,99	≥ 99,9	65 p/p	≥ 99	≥ 99,9965	≥ 99,99	≥ 99,99	≥ 99
Laboratorio	S. Aldrich	S. Aldrich	A. Aesar	Merck	Prolabo	A. Aesar	S. Aldrich	Merck	Prolabo

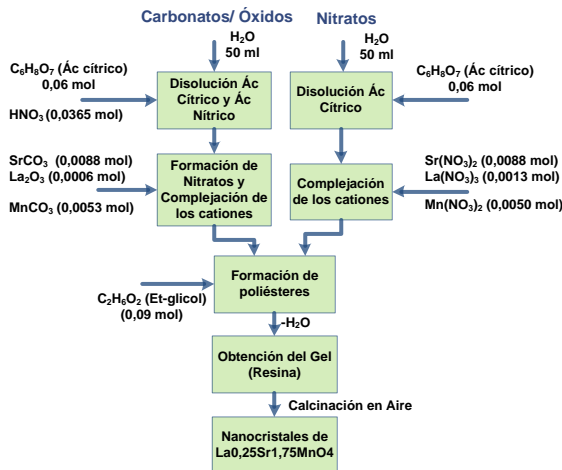


Figura 2.2: Ilustración de los 2 procesos de síntesis usados para producir los catalizadores de $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$

Para la otra síntesis se utilizaron nitratos en lugar de carbonatos / óxidos, y se siguió un procedimiento casi similar. el material se calcinó inicialmete a 350 °C y luego direc-

tamente a 1300°C en aire pra formar $2 - \text{LSM} - \text{N}$. La Figura 2.2 muestra la ruta seguida para las 2 síntesis.

2.1.2. Caracterización

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos x (DRX), la Reducción a Temperatura Programada (TPR) y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

2.1.2.1. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es un método en el cual una mezcla de gas reductor generalmente hidrógeno diluido en argón, se hace incidir sobre un sólido. Esto permite obtener información cuantitativa de la reducibilidad del material. En el apéndice A.4 se encuentra una descripción más detallada sobre esta técnica y las condiciones de operación para obtener perfiles óptimos de reducción.

Los experimentos de reducción a temperatura programada de las manganitas de lantano y estroncio se realizaron en un equipo ChemiSorb 2720 de Micromeritics. Este dispositivo contiene un reactor en forma de U, donde se coloca el catalizador como polvo y se sostiene con tapones de lana de cuarzo. El reactor está ubicado dentro de un horno equipado con control automático de temperatura. Sobre el lecho del catalizador se coloca una termocupla que determina de forma precisa la temperatura a la que es sometida la muestra. La cantidad de gas reductor consumido se obtiene a través del cambio en la conductividad térmica registrada como picos por un detector de conductividad térmica (TCD). Para el análisis de los resultados es necesario hacer previamente una calibración mediante un patrón de óxido de plata donde el consumo de H_2 es conocido. Para más información, ver apéndice B.1.

Tabla 2.2: Cantidad de catalizador para cada ensayo TPR y cálculo parámetros K y P .

Muestra	n_0 (μmol)	K (s)	P ($^{\circ}\text{C}$)
1 - $\text{LSM} - \text{C}$	114,3334	67,1293	11,1882
2 - $\text{LSM} - \text{C}$	114,6591	67,3206	11,2201
2 - $\text{LSM} - \text{N}$	114,9848	67,5118	11,2520

Para cada ensayo TPR se utilizó un flujo de $50\text{ cm}^3(25^\circ\text{C}, 1\text{ atm})/\text{min}$ de una mezcla de agente reductor de 5% (v/v) de H_2 en Ar . La temperatura fue incrementada de 30°C hasta 900°C , con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo constante la temperatura final por 20 min . Antes de cada experimento el catalizador se sometió a un proceso de desgasificación con el fin de eliminar cualquier sustancia adsorbida. Este proceso consistía en hacer pasar un flujo de He sobre las muestras mientras eran calentadas de 30°C a 300°C . Cuando se alcanzaba la temperatura de 300 se mantenía constante por 30 min y luego se enfriaba hasta alcanzar temperatura ambiente. La Tabla 2.2 muestra la masa del catalizador seleccionada de acuerdo a los parámetros K y P propuestos por Monti & Baiker [23] y luego por Malet & Caballero [24], para obtener perfiles óptimos de reducción, ver apéndice A.4.

2.1.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido se usa para observar detalles superficiales de un objeto de dimensiones reducidas. Los microscopios SEM utilizan un haz de electrones en lugar de un haz de luz visible para formar una imagen.

El análisis superficial de la muestra se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido Quanta FEG 650 ambiental (ESEM), funcionando en el modo de alto vacío, utilizando un detector de electrones secundarios (Everhart-Thornley Detector). Una pequeña porción de cada una de las muestras fue fijada en un porta-muestras individual mediante cinta adhesiva de carbono. Dos de las muestras fueron recubiertas con oro usando un metalizador marca QUORUM modelo Q 150R ES. Luego, estas fueron montadas en el porta-muestras e insertadas en un Quanta 650 FEG SEM ambiental (ESEM). El análisis de las muestras se realizó bajo las siguientes condiciones analíticas: Voltaje de aceleración= $5 - 10\text{ kV}$ y corriente de haz= $182\text{ }\mu\text{A}$.

2.1.3. Evaluación catalítica

2.1.3.1. Descripción del procedimiento

El diagrama de flujo para las mediciones catalíticas se muestra en la Figura 2.3. Para hacer un buen análisis catalítico es importante tener un control adecuado sobre la alimentación del reactor, ajustar bien las condiciones de reacción y determinar con precisión la composición del efluente.

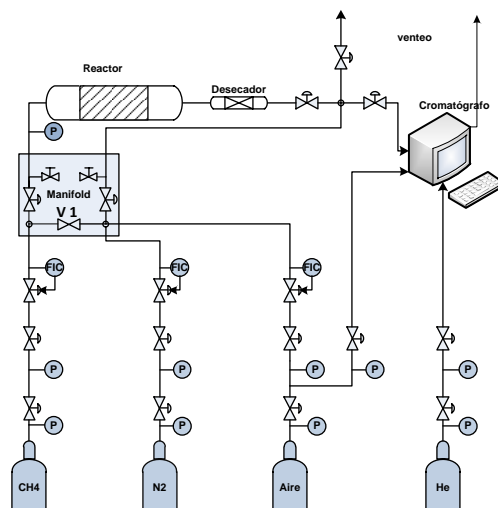


Figura 2.3: Diagrama de flujo del proceso para las mediciones catalíticas.

Alimentación del Reactor: La corriente que ingresa al reactor está compuesta por una mezcla de metano (CH_4), Nitrógeno (N_2) y aire sintético (20% O_2 y 80% de N_2), todos los gases de calidad cromatográfica (99,99%) provistos en cilindros a presión. Esta corriente está controlada mediante medidores de flujo másico que permiten definir composiciones específicas para cada gas. El sistema cuenta con dos alternativas para la corriente de alimentación (dependiendo si V_1 está abierta o cerrada, ver Figura 2.3), que es pasarla directamente por el reactor o utilizar una derivación que permite hacer un análisis cromatográfico antes y después de la reacción,

Reacción: La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, que consiste en un tubo de cuarzo de 12 mm de diámetro externo y 11,2 mm de diámetro interno, empacado con el catalizador que está diluido en partículas sólidas de un inerte, formando un lecho de no más de 15 mm de longitud. El lecho está delimitado superior e inferiormente por soportes de lana de cuarzo. El reactor es calentado externamente mediante un horno con control automático de temperatura. La temperatura del lecho es medida mediante una termocupla tipo k , ubicada en el centro del lecho catalítico cuya señal es transmitida a un termómetro.

Efluente del reactor: La corriente de salida del reactor, que puede contener las siguientes especies H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 y H_2O , pasa a través de un lecho de sílica-gel con el fin de remover el agua producto de la reacción de oxidación total de CH_4 .

Tanto a la corriente de alimentación, como al efluente del reactor se les hace un análisis de la composición mediante cromatografía gaseosa en línea.

2.1.3.2. Análisis mediante cromatografía

El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo Clarus 500 Perking Elmer, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), una válvula de inyección automática, una columna concéntrica rellena CTR-1 (Porapak-Tamiz Molecular) y un horno eléctrico termostatzado. Fue utilizado *He* como "vector" para aumentar la sensibilidad del TCD ante los compuestos a analizar. El ingreso de cualquier sustancia al detector provoca una diferencia en la conductividad térmica y este cambio de conductividad será transformada a una señal que se registra como un pico. Para que los picos arrojados por la señal del detector permitan identificar con precisión la presencia de cualquiera de las siguientes sustancias: CH_4 , CO , CO_2 , O_2 , H_2 y N_2 es importante seleccionar un buen método de medición cromatográfica y calibrar la señal del detector, es decir, establecer una relación entre la cantidad de sustancia inyectada y la señal obtenida. Para más información, ver apéndice B.2.

2.1.3.3. Condiciones adecuadas para la medición de la actividad catalítica

El reactor y sus condiciones de operación deben ser seleccionadas de tal manera que ningún fenómeno adicional a la reacción química tenga un peso significativo en dichos resultados. Si se quiere asegurar este comportamiento, es necesario manejar un entorno isotérmico, con patrones de flujo ideal para operaciones en continuo y ausencia de gradientes de concentración y temperatura en la interface y en la intraface de la partícula catalítica. Para más información ver apéndice A.2.

En las experiencias realizadas, el reactor utilizado tenía un diámetro interno de $11,2\text{ mm}$. De acuerdo con la ecuación (A.1) del apéndice A.2.1, el diámetro de partícula debe ser inferior a $1,12\text{ mm}$. El catalizador se encuentra diluido en un inerte que tiene un diámetro de partícula entre $177 - 355\ \mu\text{m}$ ¹, que es superior al del catalizador. Este valor se encuentra bastante por debajo de $1,12\text{ mm}$ que es el mayor tamaño de partícula que podría albergar el lecho catalítico para asegurar una buena dispersión radial. La longitud del lecho catalítico fue menor a 15 mm de longitud. A partir de la ecuación (A.2)

¹El mayor diámetro de partícula es el del diluyente. Este rango corresponde al diámetro de los tamices utilizados.

del apéndice A.2.1, el diámetro de la partícula debe ser menor a $0,3\text{ mm}$. Si bien el mayor tamaño de partículas que se puede encontrar en el reactor es el del material inerte ($0,355\text{ mm}$), este valor es un poco mayor del valor recomendado. Si se considera el tamaño de partícula equivalente entre el catalizador y el inerte, el valor obtenido es inferior al máximo calculado, por lo tanto se puede despreciar la dispersión axial de los gases que atraviesan el lecho. Las condiciones isobáricas de operación del reactor se verificaron mediante un manómetro puesto en la entrada del reactor.

Para asegurar condiciones isotermicas en el reactor (apéndice A.2.2), la corriente de alimentación fue mezclada con más de $36\% \text{ vol}$ de N_2 , con el fin de remover el calor de reacción y evitar tener mezclas explosivas² de CH_4/aire . El lecho catalítico fue diluido en una relación másica de *diluyente/catalizador* de $10/1$ que mejora la distribución de temperatura en el lecho.

Se supone ausencia de gradientes de concentración y temperatura en la interface y la intraface del catalizador, (ver apéndice A.2.3) ya que la velocidad de flujo de la corriente de alimentación es alta y el tamaño de la partícula catalítica es relativamente pequeño.

La oxidación total de metano en fase homogénea es prácticamente despreciable. Con base en la literatura [26], se ha encontrado una producción máxima de $0,4\%$ de CO_2 en un rango de temperatura de $850 - 900^\circ C$.

2.1.4. Ensayos catalíticos

Para conocer la actividad catalítica del material $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ en la oxidación total y/o parcial de metano, ecuaciones (1.4) y (1.3), se alimentó un flujo de $170\text{ ml}(CNPT)/\text{min}$ de la mezcla de CH_4 , O_2 y N_2 a un reactor de lecho fijo, cuyo lecho contenía 52 mg de catalizador disueltos en 552 mg de inerte (relación inerte/catalizador $10/1$). Algunas expresiones utilizadas para el cálculo de rendimientos, selectividades y flujo a la salida del reactor se encuentran en el apéndice B.3. Se realizaron varias experiencias catalíticas para evaluar el comportamiento de los catalizadores ($1 - LSM - C$, $2 - LSM - C$ y $2 - LSM - N$). El procedimiento seguido en todas las corridas fue: primero verificar mediante cromatografía la composición de la corriente de alimentación antes de pasarla por el reactor; luego enviar esta corriente por el reactor y registrar los datos de la composición en el efluente. En cada toma de datos se hacían por lo menos 3 mediciones

²Es la mínima cantidad de N_2 requerido para prevenir propagación de llama en una mezcla $CH_4 - \text{Aire}$ a T ambiente [25]

o las mediciones que fueran necesarias hasta que las 3 últimas tuvieran una desviación estándar menor a 1. Para cada catalizador se hicieron 3 pruebas:

1. Evaluación catalítica variando la temperatura de $500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$, iniciando en $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y aumentando cada $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta llegar a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. En todos los caso se fijó una composición de gases en la alimentación de 11 % (mol/mol) de CH_4 , 6 % (mol/mol) de O_2 y 83 % (mol/mol) de N_2 .
2. Evaluación catalítica variando la relación molar O_2/CH_4 y manteniendo fijo el caudal total y la temperatura en $745\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se inició con una mezcla sin oxígeno y se varió relación hasta obtener 0,95 (mol/mol) de O_2/CH_4 .
3. Prueba de estabilidad a $745\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a una relación molar O_2/CH_4 de 0,95 (mol/mol), durante aproximadamente 5 h.

3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Caracterización

Se realizó una caracterización estructural de las fases completamente puras ($2 - LSM - C$ y $2 - LSM - N$), a partir de los perfiles de difracción siguiendo el método de Rietveld y utilizando el programa FULLPROF. Otra técnica utilizada para caracterización de los 3 catalizadores sintetizados fue la Reducción a Temperatura Programada.

3.1.1. Caracterización estructural

La formación de la fase cristalina de los materiales preparadas con los 2 tipos de precursores, tanto carbonatos / óxidos como nitratos ($2 - LSM$ y $2 - LSM - N$) (ver Figura 3.1), se confirman mediante la comparación con la ficha *PDF* 000-54-1279 (en naranja) obtenido de la de la base de datos “International Centre for Diffraction Data”, utilizando el programa “Search-Match”.

A los perfiles de Difracción de Rayos X de las fases puras de la manganita de lantano y estroncio ($La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$) se les hizo un refinamiento por mínimos cuadrados siguiendo el método de Rietveld y utilizando el programa FULLPROF [27, 28], ver apéndice C. En la Figuras 3.2 y 3.3 se muestran los resultados gráficos de los refinamientos con el patrón calculado en línea negra y el patrón experimental en puntos rojos. La calidad del refinamiento puede ser estimada por la línea azul que muestra la diferencia entre los datos experimentales y los calculados así como varios factores de ajuste o bondad (ver apéndice C) (valores numéricos que caracterizan la calidad del

refinamiento). En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros de red, y los valores de ajuste más utilizados, determinados en el refinamiento. El material se considera con una estructura cristalina tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$ para esos refinamientos.

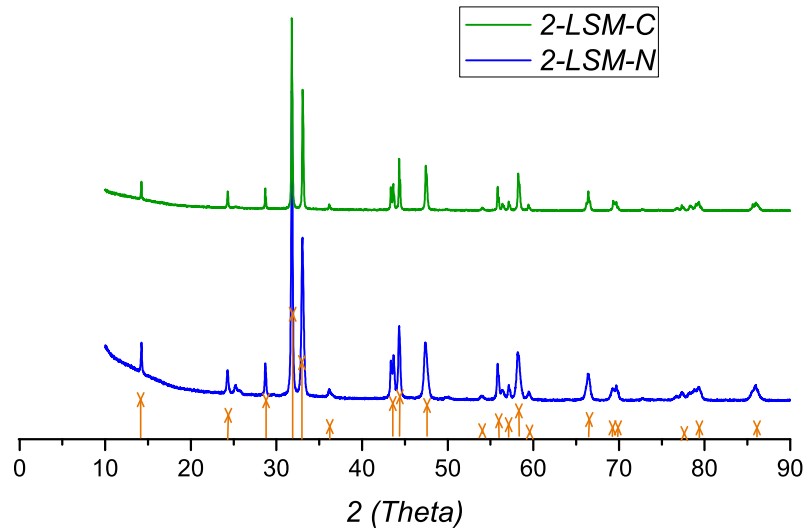


Figura 3.1: Perfiles de Difracción re Rayos X de la fase pura.

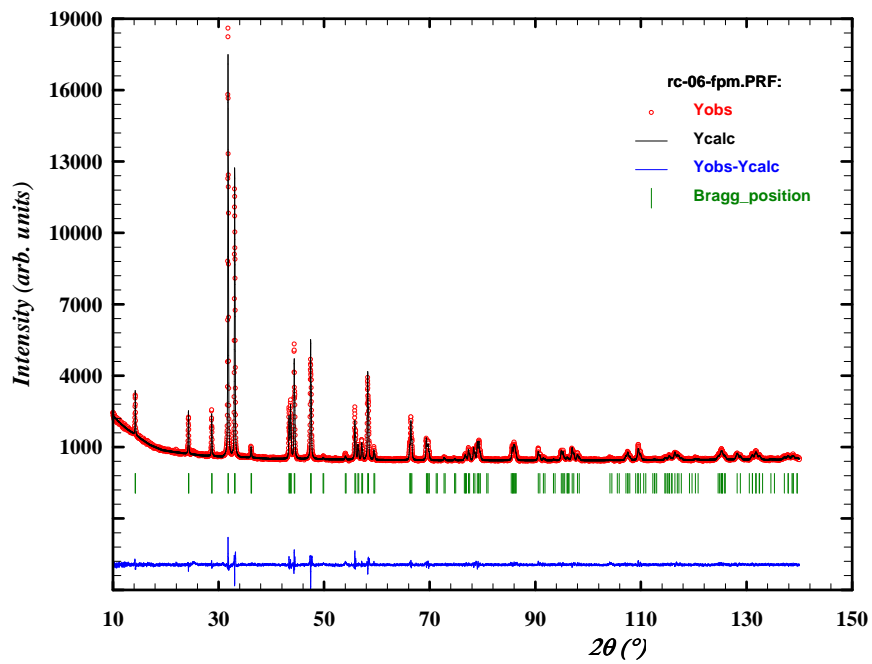


Figura 3.2: Refinamiento mediante el método de Rietveld de 2 – LSM – C

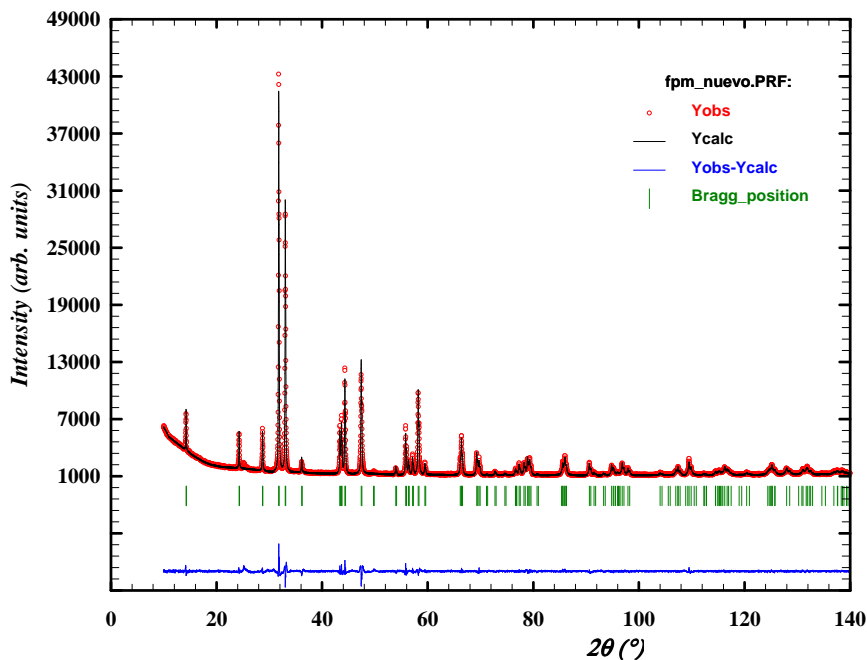


Figura 3.3: Refinamiento mediante el método de Rietveld de 2 – *LSM* – *N*

Tabla 3.1: Parámetros de red y factores de ajuste determinados en los refinamientos Rietveld

	$La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4 - Car$	$La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4 - Nit$
$a = b$	3,82890(13)	3,83304(12)
c	12,43211(40)	12,42627(46)
V	182,260(11)	182,569(9)
R_p [%]	4,04	3,09
R_{wp} [%]	5,31	4,25
R_e [%]	3,75	2,37
χ^2	2,00	3,22

Desde el punto de vista estructural, los dos materiales son similares, pero a 3 veces la desviación estándar, existe una diferencia entre los parámetros de red refinados. El origen de tal diferencia se encontró en la presencia de calcio en el precursor $MnCO_3$. Afortunadamente no es tan grave porque el calcio se integra en la estructura. Considerando los radios iónicos de Ca^{2+} , Sr^{2+} y $Mn^{3+/4+}$ (ver tabla 3.2), la contracción del volumen de celda sugiere la presencia de calcio en el sitio del estroncio.

Tabla 3.2: Radios iónicos efectivos (Shannon-Prewitt)[2]

$r \text{ Mn}^{4+}$ [pm]	$r \text{ Mn}^{3+}$ [pm]	$r \text{ La}^{3+}$ [pm]	$r \text{ Sr}^{2+}$ [pm]	$r \text{ Ca}^{2+}$ [pm]
53,0	64,5	121,6	131,0	118,0

3.1.2. Estudio de Reducción a Temperatura Programada

A los sólidos preparados partiendo de distintos precursores carbonatos/óxidos y nitratos, se les hizo una caracterización mediante Reducción a Temperatura Programada. Esto permitió conocer la estabilidad del material en medio reductor, así como determinar el grado de reducción y la cantidad de hidrógeno consumido. La Figura 3.4 muestra los perfiles de reducción para cada uno de los sólidos 1 – *LSM – C*, 2 – *LSM – C* y 2 – *LSM – N*. Estos perfiles dan información acerca de la reducibilidad de las especies Mn^{+n} del óxido mixto $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{1,75}\text{Mn}^{3,75+}\text{O}_4$ ya que los cationes del sitio A, La^{3+} y Sr^{2+} no son reducibles bajo condiciones de $\text{H}_2 - \text{TPR}$ [29].

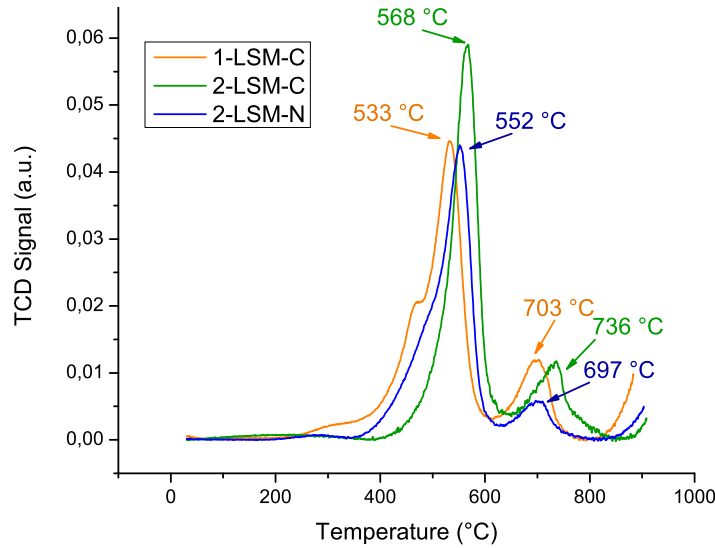


Figura 3.4: Perfiles TPR para 1 – *LSM – C*, 2 – *LSM – C* y 2 – *LSM – N*

Los 3 materiales presentan 3 picos de consumo de hidrógeno ($400-600^\circ\text{C}$, $600-800^\circ\text{C}$ y por encima de 800°C), ver Figura 3.4. Esto sugiere que la reducción ocurre en múltiples etapas. La cantidad de hidrógeno consumido se determinó mediante la combinación de la función de calibración, con el área obtenida por integración de la curva de TPR (señal del detector de conductividad térmica (TCD) con respecto al tiempo). De acuerdo al

hidrógeno consumido por los sólidos en cada etapa de reducción, se determinó que el pico encontrado a más baja temperatura corresponde a la reducción del 75% de los cationes Mn^{4+} . El segundo pico corresponde a la reducción de aproximadamente el 8% de los cationes Mn^{3+} a Mn^{2+} y en el tercer pico, el catalizador comienza un proceso de descomposición, que se verifica mediante Difracción de Rayos X, ver Figura 3.5, donde se detecta la formación de MnO . En otros términos la estructura no es muy estable con Mn^{2+} en el sitio B . Un comportamiento similar había sido encontrado previamente para manganitas de tipo perovskita sin sustituir y sustituidas donde usualmente se distinguen 2 picos principales: el pico a más baja temperatura que corresponde al proceso de reducción $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ y el pico a más alta temperatura que corresponde al proceso de reducción de $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ acompañado por la descomposición de la perovskita [30, 31, 32, 33].

Tabla 3.3: Consumo de hidrógeno en cada pico y consumo total

ÓxidoMixto	n_0 (μmol)	$H_{2,\text{pico 1}}/\text{Mn}$ mol/mol	$H_{2,\text{pico 2}}/\text{Mn}$ mol/mol	$H_{2,\text{total}}/\text{Mn}$ ml/mmol
1 - LSM - C	114,3334	0,3915	0,0838	11,2413
2 - LSM - C	114,6591	0,3639	0,0880	10,2420
2 - LSM - N	114,9848	0,3446	0,0393	8,8811

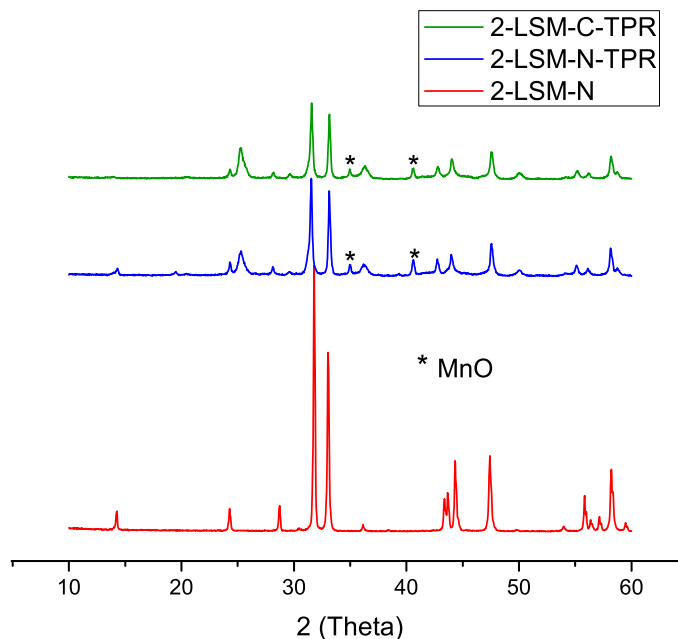


Figura 3.5: Perfiles de Difracción de Rayos X después de la reducción de del material

Los máximos de consumo de hidrógeno del perfil de reducción del óxido $2 - LSM - C$ se encuentran a una temperatura mayor, que los máximos de consumo de hidrógeno de $1 - LSM - C$, ver figura 3.4. Además a partir del consumo de hidrógeno en cada pico y el consumo total (ver Tabla 3.3), se puede observar que $2 - LSM - C$ presenta un menor grado de reducción que $1 - LSM - C$. Este comportamiento se debe al cambio de temperatura de calcinación del material. Estos resultados coinciden con los encontrados por I. S. Yakovleva *et ál* [33], donde también observaron que un aumento en la temperatura de calcinación del material $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, desplaza los máximos de los picos de reducción a una mayor temperatura y disminuye el porcentaje de reducción de la muestra.

Los catalizadores sintetizados con los 2 tipos de precursores y calcinados en ambos casos a $1300^\circ C$ ($2 - LSM - C$ y $2 - LSM - N$) presentan una pequeña diferencia en su grado de reducción, como se puede observar con el consumo de hidrógeno en cada pico y con su consumo total, ver Tabla 3.3. Este comportamiento se atribuye a la presencia de calcio en la estructura $2 - LSM - C$.

3.1.3. Análisis microestructural

Las Figuras 3.6a, 3.6b y 3.6c muestran la microestructura del óxido $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ preparado utilizando como precursores carbonatos/óxidos y nitratos. En la Figura 3.6a se puede observar que el material $1 - LSM - C$, tiene pequeños tamaños de granos además presenta una impureza, al contrario $2 - LSM - C$ tiene tamaño de granos mas importante, lo que era de esperarse debido a la más alta temperatura de calcinación. El sólido $2 - LSM - N$ tiene una microestructura menos homogénea que las precedentes, correspondiente a granos de tamaño aun mayor y agregados mas fuertemente (Figura 3.6c) en comparación con los otros dos sólidos.

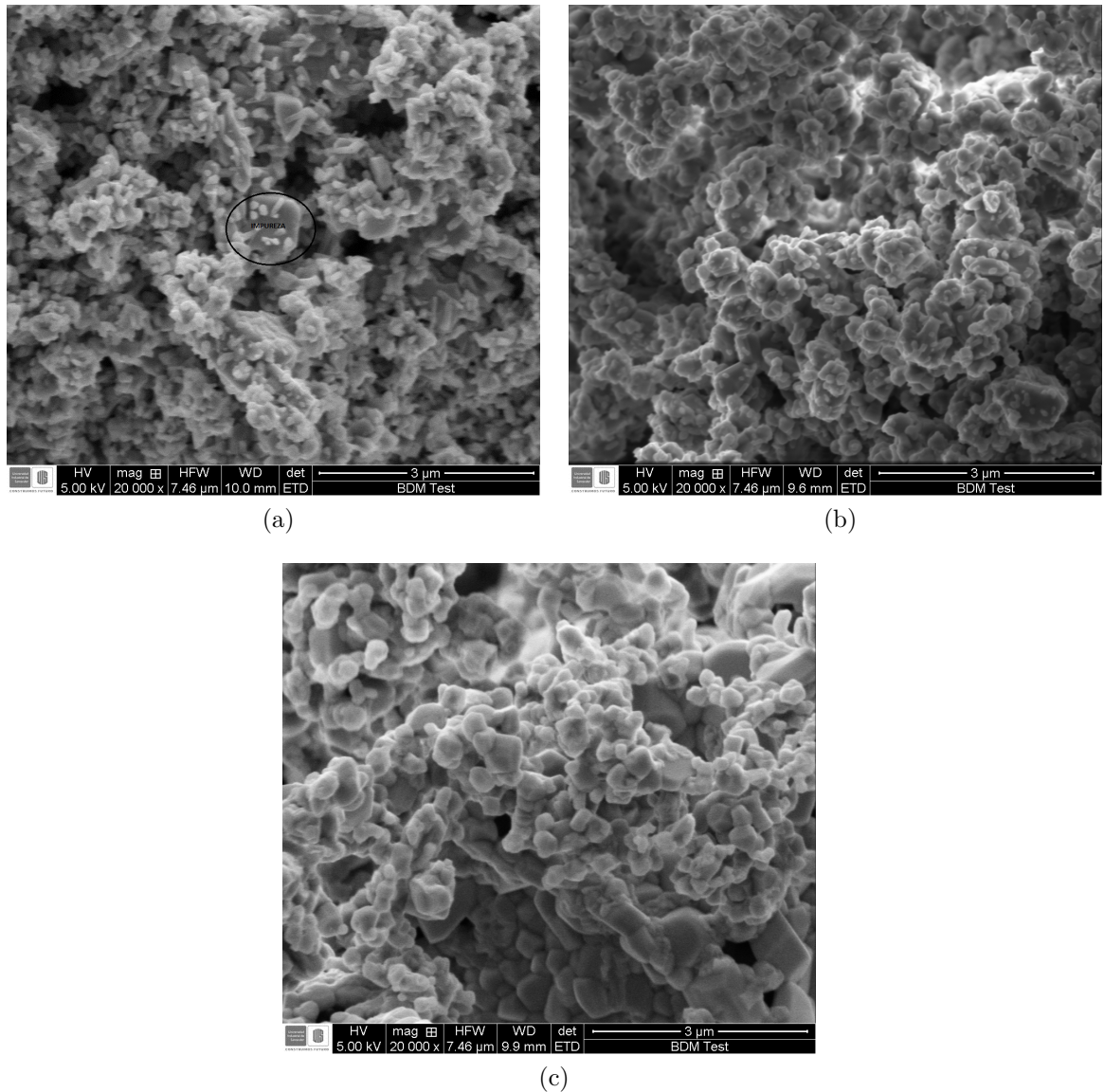


Figura 3.6: Micrografía SEM de los polvos del óxido $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ Preparados tanto con carbonatos/óxidos como nitratos. (a) 1-LSM-N (b) 2-LSM-C (c) 2-LSM-N.

3.2. Evaluación catalítica

Los 3 catalizadores sintetizados fueron probados en la oxidación catalítica de metano. Para 1 – *LSM – C* y 2 – *LSM – N* se hicieron las 3 evaluaciones catalíticas enunciadas en la metodología. En todos los casos, la reacción se llevó a cabo con una deficiencia de oxígeno, lo que hace que este sea el reactivo limitante. En las Figuras 3.7 y 3.8 se

muestran los perfiles de conversión de oxígeno y metano en función de la temperatura, la relación molar O_2/CH_4 . Adicionalmente se muestran en los dos casos de dependencia (temperatura y razón O_2/CH_4), los perfiles de producción de CO_2 en función de la conversión de O_2 (Figuras 3.7c y 3.8c).

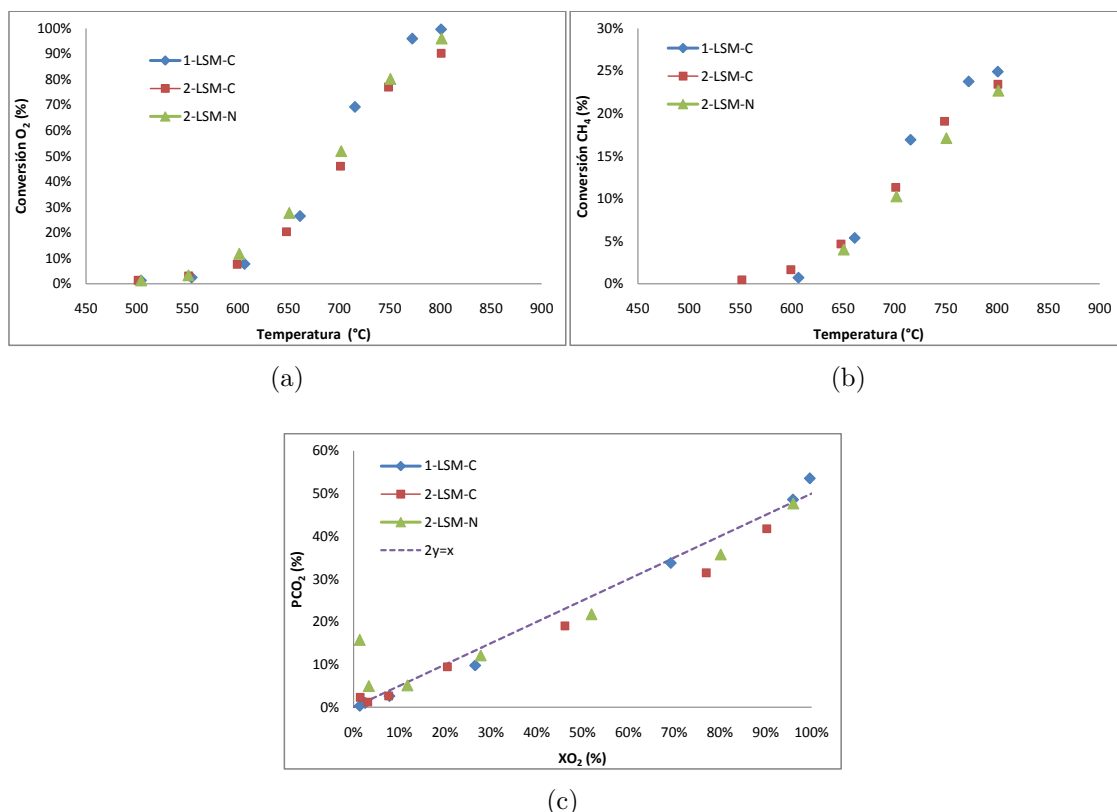


Figura 3.7: Actividad catalítica en función de la T de reacción. $\tau = 0,31 [mgcat * min/ml]$ y $y_{O_2}^o/y_{CH_4}^o = 0,60 [mol/mol]$. **(a)** Conversión de O_2 en función de la temperatura. **(b)** Conversión de CH_4 en función de la temperatura. **(c)** Producción de CO_2 en función de la conversión de O_2 .

La actividad catalítica del material $La_{0,25}Sr_{1,5}MnO_4$ en la oxidación de metano, comienza a ser importante a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ como se observa en la Figura 3.7. Este hecho concuerda con la temperatura a la cual el material comienza a reducirse en medio $H_2 - Ar$ (Figura 3.4). En todos los casos, el único producto carbonado formado es CO_2 y no se detecta CO a ninguna temperatura de reacción, por lo tanto el catalizador es selectivo hacia la oxidación total de metano. El balance de carbono fue evaluado basado en la cantidad de CH_4 consumido y CO_2 producido y muestra diferencias inferiores al 5%, lo que corrobora que sólo se produce una oxida-

ción completa de metano a temperaturas inferiores a 800 °C. El agua producida en la reacción de oxidación de metano queda retenida en un desecador colocado antes del cromatógrafo, por consiguiente no es conveniente realizar balances de hidrógeno ni de oxígeno.

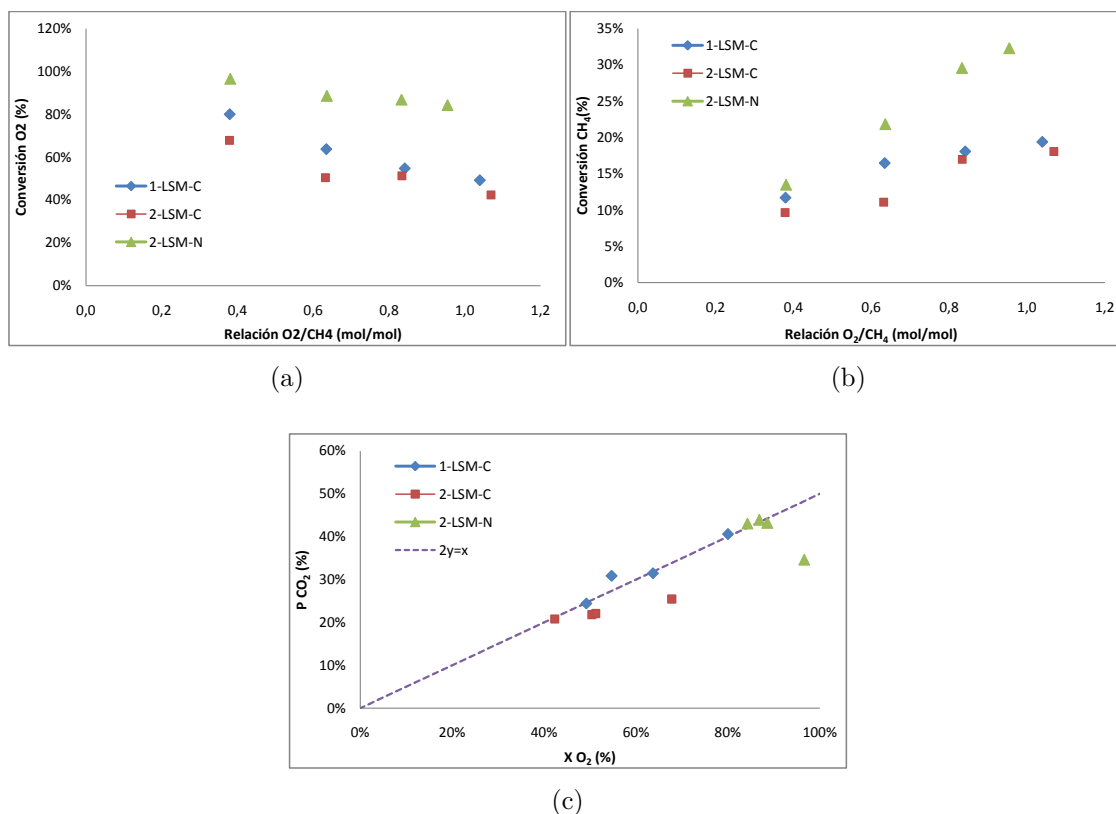


Figura 3.8: Actividad catalítica en función de la relación O_2/CH_4 . $\tau = 0,31 [mgcat * min/ml]$ y $T = 742^\circ C$. (a) Conversión de O_2 en función de O_2/CH_4 (b) Conversión de CH_4 en función de O_2/CH_4 (c) Producción de CO_2 en función de la conversión de O_2 .

La reacción de oxidación de metano se ve favorecida con el aumento de la temperatura de reacción y la relación molar O_2/CH_4 , ver Figuras 3.7a, 3.7b, 3.8a y 3.8b. Cuando se evalúa la conversión de O_2 en función de la temperatura, se puede observar que el oxígeno se consume totalmente a una temperatura de 800 °C, que es la mayor temperatura de reacción probada, ver Figura 3.7a. Con base en la Figura 3.8a se obtiene que el consumo de O_2 aumenta casi a los 100% cuando la relación O_2/CH_4 disminuye a un valor de $(0,4 mol O_2/mol CH_4)$. Por lo tanto La conversión de O_2 en función de la relación O_2/CH_4 aumenta al disminuir la cantidad de oxígeno presente en la reacción.

A partir de Las Figuras 3.7c y 3.8c se cree que los catalizadores tienden a sufrir una pequeña carbonatación a bajas temperaturas y bajas relaciones molares O_2/CH_4 . Este comportamiento se explica a partir de la desviación de los puntos de producción de CO_2 con base al consumo de O_2 sobre la recta $y = x/2$. $2 - LSM - N$ parece mostrar una mayor desviación que los otros 2 catalizadores. La posible explicación, es que este material puede ser más sensible a sufrir este efecto ya que los iones Sr^{2+} y La^{3+} tienden a carbonatarse a bajas temperaturas [29] y la diferencia de este catalizador con los otros 2 radica en que no presenta iones Ca^{2+} en su estructura.

La actividad catalítica de los catalizadores depende en gran parte de su microestructura. Una mayor área superficial del catalizador produce mejores resultados en la conversión de una reacción, ya que se dispone de mayor número de sitios activos. En todos los casos el catalizador $1 - LSM - C$ presentó una mejor actividad catalítica para la oxidación de metano que $2 - LSM - C$ (ver Figuras 3.7 y 3.8). Este resultado era de esperarse ya que el sólido $1 - LSM - C$ presenta un menor tamaño de grano (ver Figuras 3.6a y 3.6b) y por tanto una mayor área superficial comparado con el óxido $2 - LSM - C$. El material $2 - LSM - N$ presentó una mayor actividad catalítica para la prueba realizada variando la relación O_2/CH_4 (Figura 3.8). Sin embargo si se compara la Figura 3.6c con las Figuras 3.6a y 3.6b, se observa que $2 - LSM - N$ tiene una mayor cristalinidad y mayores tamaño de grano que los otros 2 materiales. Se pueden plantear 2 hipótesis sobre las propiedades catalíticas de estos sólidos: la mayor cristalinidad juega un papel importante en la actividad del catalizador, lo que podría ser directamente relacionado con la conductividad iónica (de hecho mixta) del material, la cual es más alta con un material bien organizado estructuralmente a largo alcance. Eso constituye una información interesante para la aplicación como material de ánodo SOFC. la otra posibilidad es que cuando el calcio se integra en la estructura (caso de $1 - LSM - C$ y $2 - LSM - C$), disminuye las propiedades catalíticas del material.

De hecho, las propiedades catalíticas de los óxidos con estructura relacionada a la tipo perovskita ha sido discutida en relación al tipo de catión del sitio B y el oxígeno no estequiométrico. R. Karita *et al.* encontraron que la actividad catalítica de $La_xSr_{2-x}MnO_4$ en la reacción $NO - CO$, está fuertemente relacionada con la cantidad de oxígeno no estequiométrico más que con el estado de oxidación del Mn [34]. donde se obtuvo una mejor actividad catalítica para los sólidos que presentan un mayor cantidad de oxígeno no estequiométrico. Un comportamiento similar fue encontrado por H. Zhong *et al.* para $LaSrMO_4$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) en la oxidación de hexano [29]. La

presencia de Ca en las estructuras de $1-LSM-C$ y $2-LSM-C$ puede disminuir la cantidad de los oxígenos no estequiométricos, lo cual puede ser otra posibilidad para explicar la menor actividad de estos catalizadores comparada con $2-LSM-N$. Esto se podría comprobar utilizando técnicas más avanzadas como difracción de neutrones o titulación química del número de oxidación de los cationes de manganeso, el cual esta relacionado a la estequiometria en oxígeno del material.

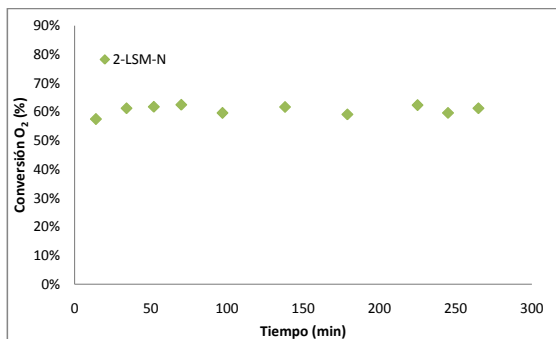


Figura 3.9: Análisis de estabilidad en función del tiempo para $2-LSM-N$. $\tau = 0,31 [mgcat * min/ml]$, $T = 745^{\circ}C$ y $y_{O_2}^o/y_{CH_4}^o = 0,95 [mol/mol]$.

El análisis de estabilidad se hizo aproximadamente por 4 horas, ver Figura 3.9. Solo se presenta el perfil de estabilidad de $2-LSM-N$, ya que es el óxido que muestra una mejor actividad catalítica. $2-LSM-N$ muestra ser relativamente estable durante las 4 horas de de reacción. La estabilidad indica que, en las condiciones de conversión de oxígeno, los sólidos se encuentra en un equilibrio dinámico entre los procesos de reducción (cuando entrega el oxígeno de red al combustible) y de reoxidación (cuando reincorpora el oxígeno cedido a partir del oxígeno gaseoso). La posible carbonatación del material, la cual seria de confirmar por ejemplo usando la espectroscopia IRTF, no parece afectar en el tiempo su actividad catalitica.

4

CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar la manganita de La/Sr de fórmula $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ mediante el método de Pechini, utilizando 2 tipos de precursores que fueron Carbonatos/óxidos y nitratos. La fase de tipo K_2NiF_4 se formó a una temperatura de $1100^\circ C$ aunque con algunas impurezas y a $1300^\circ C$ se obtuvo pura. La presencia de calcio en uno de los precursores modificó las propiedades del material final.
- Los 3 materiales sintetizados mostraron un proceso de reducción en múltiples etapas, donde en las dos primeras etapas el óxido permanece estable y en la tercera comienza un proceso de descomposición. El material soporta un ambiente reductor hasta temperaturas cercanas $800^\circ C$, que es la temperatura a la cual empieza a descomponerse.
- Los 3 catalizadores son selectivos hacia la oxidación total de metano. $2-LSM-N$ en general mostró una mejor actividad catalítica a pesar de tener una mayor microestructura. Este comportamiento probablemente se debe por que este material no presenta dopamiento con calcio o debido a otros factores como la cristalinidad del material y la cantidad de oxígeno no estequiométrico.

5

RECOMENDACIONES

- Si se piensa utilizar el material $La_xSr_{2-x}MnO_4$, $x = 0,25$ como ánodo de celda de combustible, hay que buscar la manera de aumentar su estabilidad en medio reductor, ya sea cambiando su estequiometría o agregando otros átomos en la estructura del material. En un trabajo previo¹ se encontró que al aumentar x en la familia Ruddlesden Popper $n = 1$, mejora las propiedades de estabilidad.
- Es bien sabido que el área superficial mejora la actividad del catalizador y que a mayor temperatura de calcinación se disminuye el área superficial. Para obtener la fase pura del material $La_{0,25}Sr_{1,75}MnO_4$ a más baja temperatura, hay que probar con otros métodos de síntesis sol-gel, ya que con el protocolo usado no pudimos evitar la formación de algunos intermediarios de reacción que fueron difíciles de descomponer a bajas temperaturas.

¹DURAN MARTINEZ, Freddy Libardo. *Síntesis y caracterización del material $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ de estructura RP $n=1$ como material de ánodo de celda de combustible SOFC*. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2012.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Juan C. RUIZ, Jesús CANALES, David MARRERO, Juan PEÑA, Domingo PÉRZ, Pedro NÚÑEZ, César RODRÍGUEZ, Virginia I. DORTA, Belen BALLESTEROS, and Cristina SAVANIU. *Pilas de Combustible de Óxido Sólido*. Gráficas Tenerife S.a, 2008.
- [2] R.D. SHANNON. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In *Acta Crystallographica*, volume A32, pages 751–767, 1976.
- [3] S. J. SKINNER and J. A. KILNER. Oxygen diffusion and surface exchange in $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$. In *Solid State Ionics*, volume 135, pages 709–712, 2000.
- [4] V. V. VASHOOK, H ULLMANN, O.P. OLSHEVSKAYA, V. P. KULIKA, V. E. LUKASHEVICH, and L.V. KOKHANOVSKIJ. Composition and electrical conductivity of some cobaltates of the type $La_{2-x}Sr_xCoO_{4,5-x/2\pm\delta}$. In *Solid State Ionics*, volume 138, pages 99–104, 2000.
- [5] H.W. NIE, T.L. WEN, S.R. WANG, Y.S. WANG, U. GUTH, and V. VASHOOK. Preparation, thermal expansion, chemical compatibility, electrical conductivity and polarization of $A_{2-x}A'_xMO_4$ ($A = Pr, Sm$; $A' = Sr$; $M = Mn, Ni$; $x = 0,3, 0,6$) as a new cathode for sofc. In *Solid State Ionics*, volume 177, pages 1929–1932, 2006.
- [6] Sun Li PING, Li QIANG, Huo Li HUA, Zhao HUI, Zhang Guo YING, Lin NAN, Jean-Paul VIRICELLE, and Christophe PIJOLAT. Synthesis and performance of $Sr_{1,5}La_xMnO_4$ as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell. In *Power Sources*, volume 196, pages 5835–5839, 2011.

- [7] W.Z. ZHU and S.C. DEEVI. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. In *Materials Science and Engineering*, volume A362, pages 228–239, 2003.
- [8] M. PRETTRE, Ch. EICHNER, and M. PERRIN. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. In *Transactions of the Faraday Society*, volume 42, pages 335–339, 1946.
- [9] cubhash r cinghal and Kevin Kendal. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Desig and Apdirations*. Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [10] J. R. Nielsen ROSTRUP. Production of synthesis gas. In *Catalysis Today*, volume 18, pages 305–394, 1993.
- [11] De CHEN, Rune L. DENG, Arne ANUNDSKA, Ola OLSVIK, and Anders HOLMEN. Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over ni catalyst: microkinetic analysis. In *Chemical Engineering Science*, volume 56, pages 1371–1379, 2001.
- [12] M. Khoshtinat NIKOO and N.A.S. AMIN. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. In *Fuel Processing Technology*, volume 92, pages 678–691, 2011.
- [13] H. ARAI, T. YAMADA, K. EGUCHI, and T. SEIYAMA. Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. In *Applied Catalysis*, volume 26, pages 265–276, 1986.
- [14] Gilles Le FLEM, Gérard DEMAZEAU, and Paul HAGENMULLER. Relations between structure and physical properties in K_2NiF_4 -type oxides. In *Solid State Chemistry*, volume 44, pages 82–88, 1982.
- [15] Wei BAO, C.H. CHEN, S.A. CARTER, and S-W. CHEONG. Electronic phase separation and charge ordering in $(Sr, La)_2MnO_4$: Indication of triplet bipolarons. In *Solid State Communications*, volume 98, pages 55–59, 1996.
- [16] Jean Claude BOULOUX, Jean Louis SOUBEYROUX, Abdelhamid DAOUDI, and Gilles Le FLEM. Proprietes magnetiques de la phase $Sr_{1,5}La_{0,50}MnO_4$. In *Materials Research Bulletin*, volume 16, pages 855–860, 1981.

- [17] V. DUSASTRE and J.A. KILNER. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature sofc applications. In *Solid State Ionics*, volume 26, pages 163–174, 1999.
- [18] A.J. JENNINGS and S.J. SKINNER. Thermal stability and conduction properties of the $La_xSr_{2-x}FeO_4$ system. In *Solid State Ionics*, volume 152, pages 663–667, 2002.
- [19] C. LALANNE, G. PROSPERI, J.M. BASSAT, F. MAUVY, S. FOURCADE, P. STEVENS, M. ZAHID, S. DIETHELM, J. Van HERLE, and J.C. GRENIER. Neodymium-deficient nickelate oxide $Nd_{1.95}NiO_4$ as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells. In *Power Sources*, volume 185, pages 1218–1224, 2008.
- [20] Christopher N. MUNNINGS, Stephen J. SKINNER, Gisele AMOW, Pamela S. WHITFIELD, and Isobel J. DAVIDSON. Structure, stability and electrical properties of the $La_{(2-x)}Sr_xMnO_4$ solid solution series. In *Solid State Ionics*, volume 177, pages 1849–1853, 2006.
- [21] S. LAROCHELLE, A. MEHTA, L. LU, P. K. MANG, O. P. VAJK, N. KANEKO, J. W. LYNN, L. ZHOU, and M. GREVEN. Structural and magnetic properties of the single-layer manganese oxide $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$. In *Physical Review B*, volume 71, pages 424–435, 2005.
- [22] M. N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Taylor and Francis e-Library, 2005.
- [23] Daniele A.M. MONTI and Alfons BAIKER. Temperature programmed reduction. parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. In *Journal of Catalysis*, volume 83, pages 223–335, 1983.
- [24] Pilar MALET and Alfonso CABALLERO. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. In *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, volume 7, pages 2369–2375, 1988.
- [25] Dag BJERKETVEDT, Jan Roar BAKKE, and Kees Van WINGERDEN. Gas explosion handbook. In *Journal of Hazardous Materials*, volume 52, pages 1–157, 1997.

- [26] María Genoveva ZIMICZ. *Síntesis y caracterización de óxidos mixtos apropiados para su uso como ánodos de celdas de combustible de óxido sólido*. PhD thesis, Universidad de Buenos Aires, 2011.
- [27] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL. Recent developments of the program FULLPROF. In *Commission on Powder Diffraction (IUCr)*, volume 26, pages 12–19, 2001.
- [28] Thierry ROISNEL and Juan RODRÍGUEZ. *WinPLOTTR, a graphic tool for powder diffraction*. 2000.
- [29] H. ZHONG and R. ZENG. Structure of $LaSrMO_4$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) and their catalytic properties in the total oxidation of hexane. In *Journal of the Serbian Chemical Society*, volume 71, pages 1049–1059, 2006.
- [30] Paolo CIAMBELLI, Stefano CIMINO, Sergio De ROSSI, Marco FATICANTI, Luciana LISI, Giuliano MINELLI, Ida PETTITI, Piero PORTA, Gennaro RUSSO, and Maria TURCO. $AMnO_3$ ($A = La, Nd, Sm$) and $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties. In *Applied Catalysis B*, volume 24, pages 243–253, 2000.
- [31] S. PONCE, M.A. PEÑA, and J.L.G. FIERRO. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of *Sr*-substituted lanthanum manganites. In *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 24, pages 193–205, 2000.
- [32] S. CIMINO, L. LISIB, R. PIRONEB, G. RUSSOB, and M. TURCOA. Methane combustion on perovskites-based structured catalysts. In *Catalysis Today*, volume 59, pages 19–31, 2000.
- [33] I. S. YAKOVLEVA, L. A. ISUPOVA, V. A. ROGOV, and V. A. SADYKOV. Forms of oxygen in $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ ($x = 0 - 1$) perovskites and their reactivities in oxidation reactions. In *Kinetics and Catalysis*, volume 49, No. 2, pages 61–270, 2008.
- [34] R. KARITA, H. KUSABA, K. SASAKI, and Y. TERAOKA. Superiority of nitrate decomposition method for synthesis of K_2NiF_4 -type $La_xSr_{2-x}MnO_4$ catalysts. In *Catalysis Today*, volume 126, pages 471–475, 2007.
- [35] P. TRAMBOUZE. Countercurrent two-phase flow fixed bed catalytic reactors. In *Chemical Engineering Science*, volume 45, pages 2269–2275, 1990.

- [36] C. PEREGO and PERATELLO S. Experimental methods in catalytic kinetics. In *Catalysis Today*, volume 52, pages 133–145, 1999.
- [37] Robert L. GROB and Eugene F. BARRY. *Modern practice of gas chromatography*. John Wiley and Sons, 4 ed edition, 2004.
- [38] Helmut KNÖZINGER. Temperature programmed reduction and oxidation. In *EN: Handbook of Heterogeneous Catalysis*, volume 2, pages 1126–1141, 1997.
- [39] C. DOORNKAMPA and V. PONECB. The universal character of the mars and van krevelen mechanism. In *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 162, pages 19–32, 2000.
- [40] P. MARS and D.W. Van KREVELEN. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. In *Chemical Engineering Science*, volume 3, Supplement 1, pages 41–49, 1954.
- [41] Susana C. PETRICK and Ronald B. CASTILLO. *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. 2004.

Apéndice A

SÍNTESIS, EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

A.1. Síntesis vía sol-gel

La síntesis vía Sol-Gel es un método bastante utilizado ya que comparado con el método tradicional del estado sólido nos proporciona un menor tamaño de grano y una alta pureza del material, además el material se puede obtener a temperaturas más bajas. En el método de Pechini los iones metálicos de materiales de partida tales como carbonatos, nitratos y alcóxidos son complejados en una solución acuosa con ácidos α -carboxílicos tales como ácido cítrico. Luego se adiciona un alcohol polihidroxi, como etilenglicol a la solución y se calienta para que los complejos de ácido cítrico-metal reaccionen y formen poliésteres. Cuando se remueve el exceso de líquido se forma una resina transparente. La resina es calentada para descomponer los constituyentes orgánicos y finalmente se calcina para producir el polvo [22].

A.2. Condiciones adecuadas para la medición de la actividad catalítica

Los procesos catalíticos heterogéneos involucran fenómenos adicionales a la reacción química deseada. Estos fenómenos pueden ser termodinámicos, de transferencia de calor,

de transferencia de masa y de flujo de fluidos. Todos ellos dependen fuertemente de las variables de operación, tamaño y tipo de reactor [35].

A.2.1. Condición de operación de flujo pistón

En un reactor de flujo pistón ideal cada porción diferencial de fluido que ingresa al reactor tiene el mismo tiempo de residencia. Para mantener el comportamiento ideal, el flujo del fluido debe ser turbulento lo que permite la ausencia de gradientes de velocidad, temperatura y concentración en la dirección radial. Con base en la literatura [36] se encuentra que para asegurar un flujo pistón se deben cumplir las siguientes condiciones:

- Si se quiere una buena dispersión radial del fluido, el diámetro del reactor (D) debe ser por lo menos 10 veces el diámetro de la partícula catalítica (d_p)

$$D/d_p > 10 \tag{A.1}$$

- Para minimizar la dispersión axial en el sistemas gas-sólido, la longitud del lecho catalítico (L) debe ser por lo menos 50 veces el diámetro de la partícula

$$L/d_p > 50 \tag{A.2}$$

El flujo de fluidos a través de lechos empacados generalmente conlleva en una disminución de la presión total. Para asegurar condiciones isobáricas de operación, el diámetro de partícula d_p debe ser seleccionado cuidadosamente, y así evitar caídas de presión considerables.

A.2.2. Isotermia del reactor

La temperatura de reacción puede tener un efecto importante en la cinética de las reacciones que pueden ocurrir dentro del reactor, especialmente si se consideran reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas. Para evitar este inconveniente es importante lograr una uniformidad de la temperatura en el lecho catalítico.

Los métodos para reducir los gradientes de temperatura son principalmente la dilución tanto de la alimentación, como del catalizador y la disminución del diámetro del

reactor [36]. Alimentar una sustancia inerte junto con los reactivos mejora la remoción de calor de la zona de reacción. La dilución del catalizador con partículas sólidas de un material inerte reduce la aparición de puntos calientes (reacciones exotérmicas) y mejora la distribución de temperatura en el lecho catalítico.

A.2.3. Ausencia de gradientes de concentración y temperatura en la interface y la intraface

En los sistemas gas-sólido, los gradientes de concentración y temperatura en la interface son muy comunes. Esos gradientes pueden ser reducidos a través de una precisa disminución del diámetro de la partícula y/o un aumento de la velocidad de flujo. Además, para los gradientes de concentración, existen algunos diagnósticos experimentales para determinar si hay limitaciones de transporte en la interface [36] (difusión externa). Su principio se basa que en la ausencia de limitaciones difusionales, la conversión a una velocidad espacial puede ser independiente de la velocidad lineal a través del lecho.

Los gradientes de temperatura en la intraface son más difíciles de eliminar debido a la baja conductividad de la capa de fluido que rodea a la partícula catalítica con respecto a la alta conductividad térmica del catalizador. Para evitar gradientes de concentración y temperatura en la intraface se debe reducir el tamaño de la partícula catalítica al menor valor posible. Es importante asegurar que la etapa controlante en el proceso sea la reacción química y no la difusión interna y externa.

A.3. Cromatografía de Gases (GC)

Es una técnica de separación de los componentes volátiles de una mezcla mediante una serie de operaciones de equilibrio. Los componentes de la mezcla (solutos o analitos) se separan como resultado del diferencial de sorción entre dos fases diferentes, una estacionaria con una gran superficie y la otra, una fase móvil, que es un gas inerte que contiene los analitos y que se pone en contacto con la primera. La mezcla a separar y analizar puede ser un gas, un líquido o un sólido en algunos casos, pero requiere que sus componentes sean estables y tengan una presión de vapor de aproximadamente 0.1 torr a la temperatura de operación [37].

Existen 2 tipos de cromatografía de gases que dependen del estado de la fase estacionaria: la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC). En la primera la fase estacionaria es un sólido granular activo (adsorbente) y la separación es realizada por una adsorción selectiva en el sólido. En la segunda, la fase estacionaria es un líquido inmovilizado en la superficie de un sólido inerte y la separación ocurre por las diferencias de solubilidad de los componentes de la muestra entre las dos fases.

A.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos reducibles y catalizadores. En un análisis con TPR el sólido se expone a un flujo continuo de una mezcla de un gas reductor [generalmente un porcentaje de hidrógeno (H₂-TPR) o monóxido de carbono (CO-TPR) mezclado en nitrógeno o argón] mientras que la temperatura es incrementada linealmente (Figura A.1). La velocidad de reducción es continuamente seguida por la medición de la composición del contenido de H₂ o CO de la mezcla de gases a la salida del reactor. El experimento permite la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumido, de donde el grado de reducción y el promedio del estado de oxidación del material puede ser calculado después de la reacción de reducción [38]. La información acerca de la reducibilidad de un material es un aspecto especialmente importante para aquellos catalizadores de oxidación que operan de acuerdo con un mecanismo del tipo Mars-van Krevelen [39, 40], donde oxígenos de la red son usados para oxidar una molécula y posteriormente la creación de vacancias es reemplazada por oxígenos de la fase gaseosa.

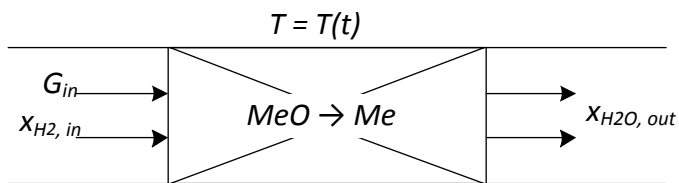


Figura A.1: Esquema de un reactor TPR

Para evitar gradientes de concentración de H₂ muy altos a través del lecho catalítico, la reducción se lleva a cabo en condiciones diferenciales. Los parámetros de operación que determinan la posición de la máxima velocidad y forma de los picos en el consumo

de H_2 son: la velocidad de calentamiento β ($^{\circ}C/s$), la cantidad inicial de la especie reducible n_0 (μmol), la velocidad de flujo F [$cm^3(CNPT)/s$] de la mezcla de gases y la concentración C_0 ($\mu mol/cm^3$) de H_2 en el gas carrier. Estos parámetros se seleccionan de acuerdo con algunos criterios encontrados en la literatura que permiten obtener perfiles óptimos de reducción. Monti y Baiker [23] definieron un número característico K el cual relaciona esos parámetros y facilita la selección de sus valores apropiados.

$$K = \frac{n_0}{Fc_0} \quad (A.3)$$

Donde K debe tomar valores entre 55 y 140 s, para velocidades de calentamiento de $0,1 < \beta < 0,3^{\circ}C/s$. Para la inclusión de la velocidad de calentamiento β , Malet y Caballero [24] propusieron un número característico P , dado por:

$$P = \frac{\beta n_0}{Fc_0} = K\beta \quad (A.4)$$

Para obtener perfiles óptimos y resolución de los múltiples pasos que puede tener la reducción, la condición es que el número característico $P < 20^{\circ}C$.

Apéndice B

PATRÓN DE CALIBRACIÓN PARA CROMATOGRAFÍA Y TPR

B.1. Calibración del sistema de TPR

La calibración se hizo mediante una curva que relaciona el consumo de H_2 con respecto al área de cada pico. Esta curva fue obtenida [26] mediante la reducción de una muestra de óxido de plata donde el consumo de H_2 es conocido. La composición de flujo molar del gas reductor empleado fue 5 %(*mol/mol*) de H_2 en *Ar* y la velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. Se ajustó un polinomio de primer grado a los datos obtenidos del consumo de H_2 respecto al área de cada pico. Esto es útil para determinar el consumo de H_2 que puede reducir cierta cantidad de catalizador. La figura B.1 muestra la curva de calibración.

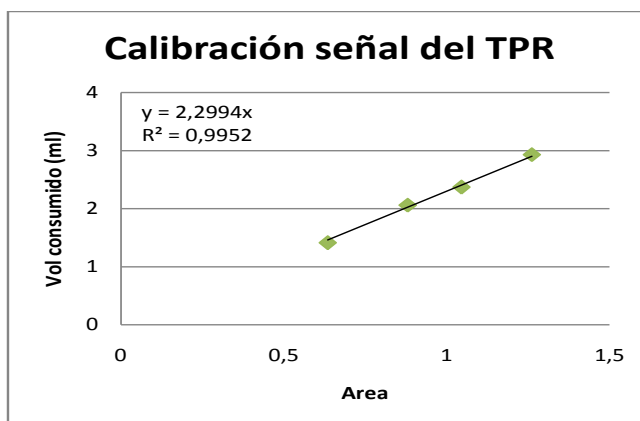


Figura B.1: Curva de calibración de la señal de TPR

B.2. Método de medición y calibración de la señal del detector para cromatografía

La selección de un buen método para la medición cromatográfica es fundamental para obtener una buena señal que se ve reflejada en picos bien claros, y que permiten detectar y cuantificar con precisión la composición de las corrientes gaseosas. En el método seleccionado están especificadas las condiciones de operación del cromatógrafo (temperatura de la columna cromatográfica, temperatura de la válvula de inyección, temperatura del detector, caudal de "gas carrier", volumen de la muestra a inyectar, parámetros para integración de las señal, etc.), lo que hace posible medir, registrar y analizar la señal del detector. La identificación de cada pico se obtiene mediante el tiempo de retención que es el tiempo que tarda en eluir un componente desde el momento de la inyección hasta que llega al detector. El tiempo de retención, es único para cada compuesto y depende de las condiciones del método de medición de cromatografía. Los tiempos para algunas sustancias se muestran en la Tabla B.1 y fueron determinados anteriormente [26] a las mismas condiciones que las utilizadas en estas mediciones catalíticas.

Tabla B.1: Tiempos de retención

Gas	Tiempo de retención (<i>min</i>)
H_2	2,12
CO_2	1,85
O_2	2,66
N_2	4,31
CH_4	7,11
CO	8,37

Es necesario hacer una calibración de la señal del detector para relacionar la concentración de cada sustancia con dicha señal. El procedimiento de calibración se hace mediante la inyección de mezclas gaseosas de composiciones conocidas, con el fin de obtener un cromatograma con los picos característicos para cada gas. Se calcula el área de cada pico mediante integración numérica y luego se gráfica la composición vs el área y mediante un ajuste por mínimos cuadrados se obtiene una recta $y = mx$, donde m es la pendiente y corresponde al factor de respuesta. Este valor es útil para cuantificar la composición de los picos obtenidos durante los ensayos. En las Figuras B.2, B.3, B.4, B.5, B.6 y B.7 se muestran las rectas de calibración de los gases que intervienen en la reacción de oxidación total de CH_4 determinados anteriormente [26].

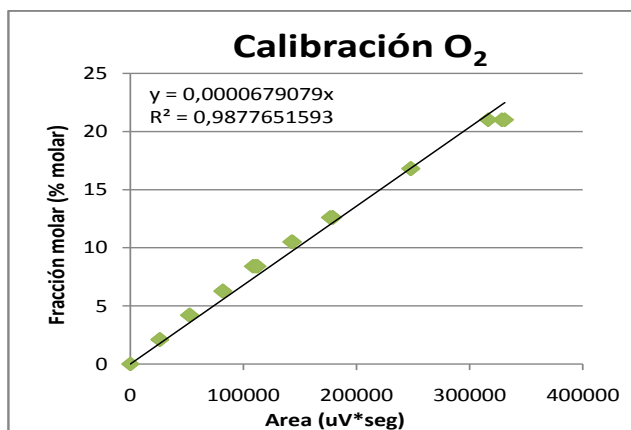


Figura B.2: Calibración de la señal de O_2 del cromatógrafo

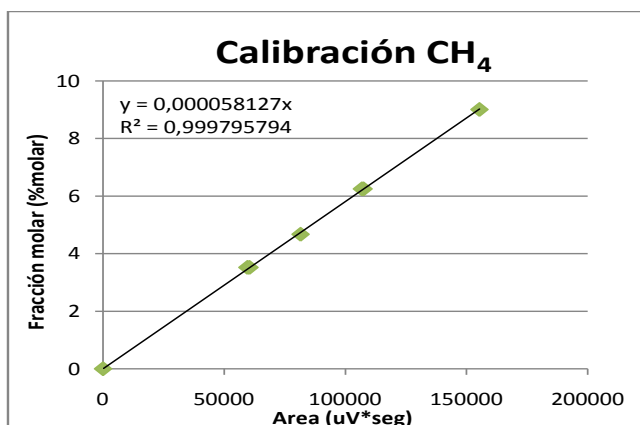


Figura B.3: Calibración de la señal de CH_4 del cromatógrafo

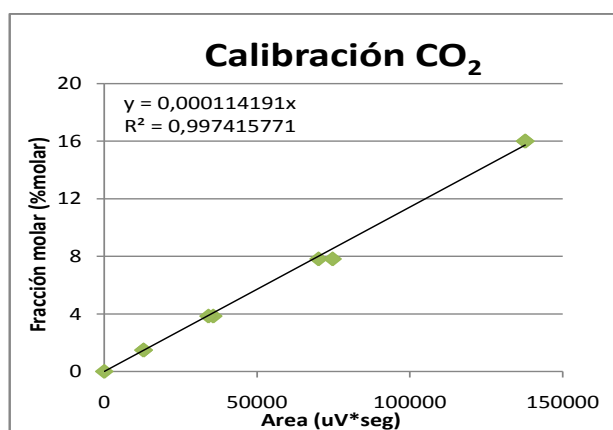


Figura B.4: Calibración de la señal de CO_2 del cromatógrafo

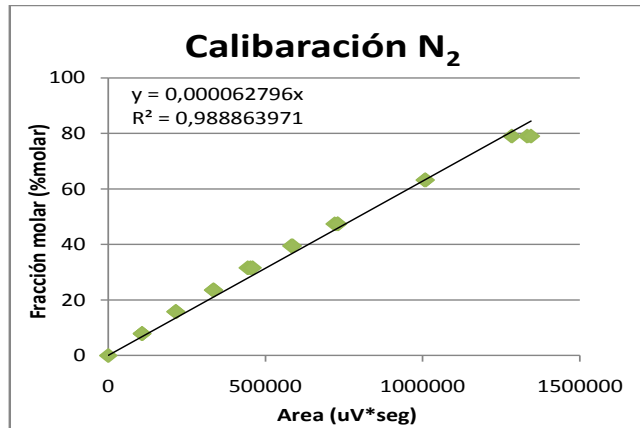


Figura B.5: Calibración de la señal de N_2 del cromatógrafo

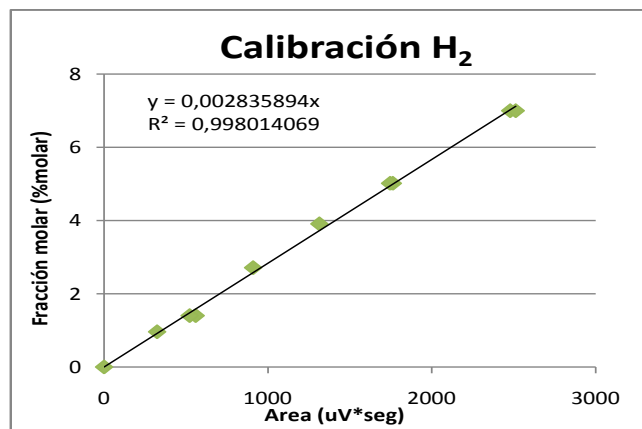


Figura B.6: Calibración de la señal de H_2 del cromatógrafo

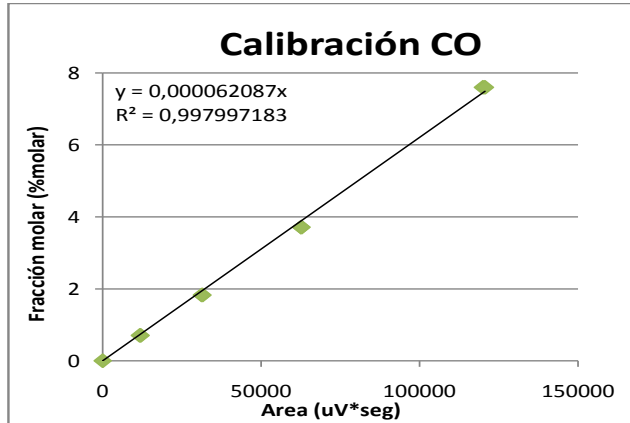


Figura B.7: Calibración de la señal de CO del cromatógrafo

B.3. Ecuaciones empleadas en el análisis de los datos

Para el análisis de los datos obtenidos es importante definir algunas expresiones que se utilizaron para el cálculo de rendimientos, selectividades y flujo a la salida del reactor. El porcentaje de CO_2 producido y la conversión de metano y oxígeno se calcularon mediante las siguientes expresiones:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s}{F_{CH_4}^e} 100\% \quad (B.1)$$

$$X_{O_2} = \frac{F_{O_2}^e - F_{O_2}^s}{F_{O_2}^e} 100\% \quad (B.2)$$

$$P_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^s}{F_{CH_4}^e} 100\% \quad (B.3)$$

Donde $F_{O_2}^e$ y $F_{CH_4}^e$ son los flujos molares alimentados y $F_{O_2}^s$, $F_{CH_4}^s$ y $F_{CO_2}^s$ son los flujos del efluente del reactor. Para el cálculo de las selectividades con base a la cantidad de metano que reaccionó, se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^s - F_{CO_2}^e}{F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s} 100\% = \frac{F_{CO_2}^s}{F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s} 100\% \quad (B.4)$$

Donde F_i^e corresponden a los flujos molares en la alimentación y F_i^s los flujos en la salida del reactor. Para corregir el cambio de flujo en la corriente que sale del reactor, después de la remoción del agua en la columna empacada con sílica-gel, se tiene en cuenta la variación en la fracción molar de N_2 detectada por el cromatógrafo. Como el N_2 no participa en la reacción, el flujo molar de N_2 que entra al reactor debe ser igual al flujo molar en la salida.

$$F^s = \frac{F^e y_{N_2}^e}{y_{N_2}^s} \quad (\text{B.5})$$

Donde $y_{N_2}^e$ y $y_{N_2}^s$ son las fracciones molares de N_2 a la entrada y salida del reactor.

El tiempo de residencia es el tiempo promedio que la mezcla reaccionante permanece dentro del reactor, en contacto con el catalizador. Se define como el cociente entre el volumen del reactor y el caudal volumétrico de la mezcla. Para este caso en el que el reactor consiste en un lecho delimitado por tapones de lana de cuarzo que no forman una superficie plana, es difícil medir su volumen con precisión, normalmente resulta conveniente emplear la masa del catalizador. Por lo tanto el tiempo espacial se puede expresar como sigue:

$$\tau = \frac{m_{cat}}{F_v} \quad (\text{B.6})$$

Donde τ es el tiempo espacial ($mg_{cat}min/cm^3$), m_{cat} es la masa de catalizador (mg) y F_v es el flujo volumétrico medido en condiciones estándar ($cm^3(CNPT)/min$).

Apéndice C

GENERALIDADES DEL PROGRAMA FULLPROF

El programa FullProf ha sido diseñado principalmente para realizar el análisis Rietveld de los datos de la difracción en polvo de neutrones o de rayos X recolectados a pasos constantes o variables en el ángulo de dispersión 2θ o usando la técnica tiempo-de-vuelo de neutrones (TOF).

El método de Rietveld

El método de Rietveld es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo externo, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influyen notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental, los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, etc.

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción,

algunas de estas variables de gran utilidad son [41]:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, vibraciones térmicas).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

El método de Rietveld se fundamenta en una función de mínimos cuadrados, que busca encontrar el menor valor posible del residuo S_y el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (C.1)$$

Donde, $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i -ésimo del difractograma y y_{cal} en la intensidad calculada para el paso i -ésimo. La definición matemática de y_{cal} se muestra en la ecuación (C.2), la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (C.2)$$

Donde:

(hkl) representa los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s . y_{bi} , la intensidad del background en el punto $2\theta_i$.

s representa el factor de escala.

L_{hkl} , contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ es la función que representa la forma del pico.

P_{hkl} es la función de orientación preferencial de la muestra.

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$ es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s .

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos, ecuación (C.3).

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (\text{C.3})$$

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_o$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD ([International Centre Structural Database](#)) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge ([The Cambridge Structural Database System](#)). También existe una base de datos estructurales en línea para minerales (http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html). Un número de modelos estructurales también fueron suministrados por la IUCr (Interna-

tional Unión Crystallographic) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros (x_1, \dots, x_{m-n}) incorrectos. Sin embargo, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_i) y las calculadas (y_{cal}) . Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R-experimental), y el χ^2 cuyas expresiones se muestran en las siguientes ecuaciones:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{cal}|}{\sum |y_i|} \quad (C.4)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{cal})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (C.5)$$

$$R_e = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (C.6)$$

$$\chi^2 = GOF = \left[\frac{s_y}{(N-P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (C.7)$$

R_p representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción. Es suficiente que un perfil de difracción tenga un *background* alto y esté bien ajustado para que este

parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si y_i es siempre alto.

R_{wp} es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del R_p incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

R_e es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de R_{wp} cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el test de bondad de ajuste (GOF: goodness of fit). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (C.8)$$

$$R_F = \frac{|I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{|I_o^{1/2}|} \quad (C.9)$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor

de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de éstos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{cal} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma Figura, la curva de diferencia de intensidades ($y_i - y_{cal}$) vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática¹.

¹Mónica V. SANDOVAL, Notas personales (UIS, 2012).