

ESTUDIO DEL REFORMADO CATALÍTICO DEL METANO CON DIÓXIDO
DE CARBONO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS La-Ni

ALEXANDER MENESES JACOME

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS
BUCARAMANGA

2003

ESTUDIO DEL REFORMADO CATALÍTICO DEL METANO CON DIÓXIDO
DE CARBONO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS La-Ni

ALEXANDER MENESES JACOME

Tesis de investigación presentado para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química

Director

Prof. ARISTOBULO CENTENO HURTADO

PhD., Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA

2003

DEDICATORIA

*Toujours j'aurai de peur, de ceux qui veulent nous faire la vie à genoux,
mais toujours j'aurai plus de peur de me rendre doucement,
sans me battre, sans lutter pour mes idées et valeurs,
même des ennuis et des préoccupations de la famille,
parce que mon effort et courage sont le seul héritage dont je peux partager
à tous ceux qui m'aiment en souffrant devant le miroir de ma vie.*

Alexander Meneses Jácome

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a las instituciones que han hecho posible el financiamiento de la investigación y en general de los estudios de postgrado, tanto en Colombia como en Francia:

- Universidad Industrial de Santander: Vicerrectoría Académica, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y Dirección de Investigaciones de la Facultad (DIF)
- Colciencias
- Programa PCP “ Catálisis y Gas Natural”
- Embajada de la República de Francia en Colombia: Beca Alliance2000
- EGIDE

De forma muy especial el autor expresa los más sinceros sentimientos de gratitud, a los profesores Joël Barrault, Jean-Michel Tatibouët y Catherine Batiot-Dupeyrat, por su invaluable aporte a la formación científica y humana, por su especial acogida y por el trato generoso en su laboratorio, durante la pasantía en la Universidad de Poitiers. Igualmente, reconoce en el profesor Aristóbulo Centeno un interlocutor valioso en la dirección científica y un contradictor respetuoso en los momentos de disenso.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	1
1. FUNDAMENTOS TEORICOS	5
1.1 TRANSFORMACIONES QUIMICAS Y VALORIZACION DEL METANO	5
1.2 TENDENCIAS ACTUALES EN LA OBTENCION DE GAS DE SINTESIS	9
1.2.1 Oxidación parcial del metano (POM)	11
1.2.2 Reformado de metano con CO ₂ o reformado seco (DRM)	14
1.2.2.1 Termodinámica del Sistema reaccionante CH ₄ -CO ₂	17
1.2.2.2 Situación actual: los catalizadores	20
1.2.2.3 Catalizadores a base de óxidos mixtos	24
1.3 PRINCIPIOS ORIENTADORES DE LA INVESTIGACION	30
2. ENSAYOS CATALITICOS EN REGIMEN TRANSITORIO – REACCIONES POR PULSOS: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE LOS OXIDOS MIXTOS Ni- La	32
2.1 TECNICAS EXPERIMENTALES	32
2.1.1 Preparación de catalizadores	32
2.1.2 Montaje de reacción	34
2.1.3 Descripción de las pruebas catalíticas	36

2.1.3.1 Degasificación	36
2.1.3.2 Pretratamiento de reducción	36
2.1.3.3 Aplicación de la técnica de reacción por pulsos	37
2.1.4 Identificación de los productos de reacción	38
2.1.5 Expresiones del comportamiento catalítico	40
2.1.6 Caracterización de catalizadores	42
2.2 MEDICION DE LA REACTIVIDAD CATALITICA	43
2.2.1 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión y la selectividad	43
2.2.2 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión y la selectividad	47
2.2.3 Ensayos catalíticos sobre perovskita LaNiO_3 no reducida	48
2.2.4 Verificación del balance de carbono	51
2.2.5 Discusión preliminar sobre el esquema de reacción	54
2.3 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	57
2.3.1 Caracterización de los catalizadores por DRX	57
2.3.2 Caracterización de los catalizadores por TPR y BET	59
2.3.3 Caracterización por microscopía electrónica	62
3. CARACTERIZACION POR TGA Y DRX DE CATALIZADORES PROBADOS EN REACCIONES CON ALIMENTACION CONTINUA DE REACTIVOS	67
3.1 GENERALIDADES	67
3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL	67
3.3 PRUEBAS CATALITICAS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	69
3.3.1 Descripción de las pruebas catalíticas	71

3.3.2 Caracterización de catalizadores.	71
3.3.3 Resultados catalíticos y balance de carbono	80
4. DISCUSION Y CONCLUSIONES	82
5. PERSPECTIVAS DE LA INVESTIGACION	89
6. BIBLIOGRAFIA	95
ANEXO A	112
ANEXO B	114

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Importaciones colombianas de Productos Químicos Derivados del Gas Natural en 1997	3
Tabla 2. Resultados obtenidos en los test catalíticos por pulsos de reacción	49
Tabla 3. Seguimiento de la activación del metano sobre LaNiO ₃ (800) no reducido	50
Tabla 4. Superficie BET de muestras de perovskita LaNiO ₃	61

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Rutas catalíticas para la transformación del metano	9
Figura 2. Diagrama de bloques de los procesos de obtención de gas de síntesis basados en el reformado de metano y su ajuste mediante etapas de WGS – RWGS	14
Figura 3. Efecto de la relación de alimento sobre la conversión de metano y la distribución de productos en la reacción de metano con CO ₂ sobre Ni(40%)/Al ₂ O ₃	19
Figura 4. Termodinámica del sistema de reacción CH ₄ -CO ₂	20
Figura 5. Conversión en el equilibrio para el sistema metano-CO ₂ calculado para pequeña presión total y alimentación estequiométrica de reactivos	28
Figura 6. DRX de perovskitas LaNiO ₃ preparadas por auto-combustión antes y después de calcinación	34
Figura 7. Esquema del reactor utilizado en las reacciones por pulsos de metano y CO ₂	35
Figura 8. Montaje utilizado para TPR y para reacciones por pulsos en fase gaseosa	38
Figura 9. Seguimiento de una reacción de reformado por pulsos mediante QMS	39
Figura 10. Comparación de pulsos a la salida del reactor: a) al inicio de un test catalítico – no hay reacción y b) zona donde comienza la reacción de reformado (T ≈ 700 °C)	40

Figura 11. Conversión de reactivos sobre dos catalizadores LaNiO_3 calcinados a 700 °C y 800 °C ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$): a. X_{CH_4} ; b. X_{CO_2}	44
Figura 12. Relación molar H_2/CO obtenida en test de reacción por pulsos sobre dos catalizadores LaNiO_3 preparados a diferente temperatura de calcinación (Relación de reactivos $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$)	46
Figura 13. Conversión de reactivos en dos reacciones por pulsos estabilizadas a dos temperaturas diferentes, sobre $\text{LaNiO}_3(700)$ reducido (relación de reactivos $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$)	47
Figura 14. Relación molar H_2/CO obtenida sobre $\text{LaNiO}_3(700)$ reducido, en dos ensayos de reacción por pulsos a dos temperaturas diferentes (Relación de reactivos $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$)	48
Figura 15. Pulsos de metano sobre un catalizador $\text{LaNiO}_3(800)$ no reducido	50
Figura 16. Energía libre de Gibbs de las reacciones utilizadas en la determinación de coque	53
Figura 17. DRX des muestras de LaNiO_3 antes y después de reacción	58
Figura 18. Perfiles TPR de la perovskita LaNiO_3 obtenida a dos temperaturas de calcinación diferentes: $\text{LaNiO}_3(700)$ y $\text{LaNiO}_3(800)$	59
Figura 19. Micrografías STEM de $\text{LaNiO}_3(800)$ antes de reacción	62
Figura 20. Micrografía TEM de $\text{LaNiO}_3(800)$ después de reacción a 700 °C	63
Figura 21. Micrografías de $\text{LaNiO}_3(800)$ después de reacción a 700°C: a. Imagen STEM – b. Cartografía del níquel – c. Cartografía del lantano	64
Figura 22. Micrografías de $\text{LaNiO}_3(800)$ después de reacción a 800°C: a. Imagen STEM – b. Cartografía del níquel – c. Cartografía del lantano	65
Figura 23. Esquema del montaje de reacción para reacciones en fase gas con alimentación continua de reactivos	68

Figura 24. Seguimiento cromatográfico de la reacción de reformado de metano con CO ₂ bajo alimentación equimolar de reactivos a 700°C, catalizada por LaNiO ₃ (700)-Serie C	70
Figura 25. DRX del catalizador LaNiO ₃ -serie C usado en la reacción de reformado de metano con CO ₂ bajo alimentación continua y equimolar de reactivos a 700°C	73
Figura 26. Tratamiento térmico utilizado en los estudios de TGA	75
Figura 27. TGA del catalizador LaNiO ₃ -serie C recuperado luego de reacción bajo alimentación continua y equimolar de reactivos a 700 °C	77
Figura 28. Relación molar H ₂ /CO obtenida en los test con alimentación continua de reactivos sobre el catalizador LaNiO ₃ -serie C (Relación de reactivos CH ₄ /CO ₂ = 0.96)	81
Figura 29. Participación del CO ₂ en la formación de óxidos mixtos La-Ni activos y selectivos en el reformado de metano con CO ₂	85
Figura 30. Ciclo catalítico del reformado de metano con CO ₂ sobre óxidos mixtos La-Ni	86

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. DOCUMENTOS DE SOPORTE DEL PROGRAMA PCP “ CATÁLISIS Y GAS NATURAL ”	112
ANEXO B. LISTADO DE PUBLICACIONES LOGRADAS CON LOS RESULTADOS DE LA INVESTIGACION	114

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DEL REFORMADO CATALÍTICO DEL METANO CON DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS La-Ni*

AUTOR: MENESES JACOME, ALEXANDER**

PALABRAS CLAVE: Reformado seco de metano, perovskitas, Fischer-Tropsch, STEM, gases efecto invernadero.

RESUMEN. La reacción de reformado de metano con CO_2 atrae un gran interés investigativo, como tecnología de reciclaje y fijación química, porque permite transformar dos moléculas que contribuyen al efecto invernadero, en gas de síntesis con una relación H_2/CO cercana a uno, que sirve de carga para procesos de tipo Fischer-Tropsch y de hidroformilación. En general, los catalizadores de Ni soportado convencionales muestran una buena actividad inicial, pero también presentan pobre estabilidad, por efecto de una rápida desactivación ocasionada por la deposición de coque sobre los sitios metálicos.

En el presente trabajo, el óxido mixto de tipo perovskita LaNiO_3 , fue utilizado como material catalítico de partida, para realizar la reacción de reformado de metano con CO_2 . En principio, la reacción fue estudiada en el intervalo de 700 a 800 °C, mediante la técnica de pulsos utilizando una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, con el fin de entender el comportamiento catalítico. Los catalizadores fueron caracterizados antes y después de reacción por DRX, TPR y STEM-EDX. En todos los ensayos, se encontró una alta conversión de metano y CO_2 (>80%) y una relación H_2/CO de 0.9, sin formación de coque. Se estableció que la reacción debe proceder por un mecanismo de dos pasos, siendo el primero la activación del CO_2 con formación de CO y La_2NiO_4 y el segundo la reducción de la espinela (La_2NiO_4) por el CH_4 .

Es posible inferir que la forma activa del catalizador consiste de una mezcla de óxidos mixtos La-Ni, pero la cantidad de cada fase presente durante la reacción La_2NiO_4 o $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$, depende de la etapa controlante del ciclo catalítico. Finalmente, los ensayos catalíticos bajo flujo continuo de reactivos ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) mostraron que la actividad permanece invariable durante la reacción (6 a 12 horas). Las conversiones de metano y CO_2 superaron el 88% y la relación H_2/CO alcanzó 0.93, resultados concordantes con los obtenidos en régimen de pulsos. Sin embargo, la formación de intermediarios del tipo $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ fue detectada por DRX y correlacionada con la formación de la fase La_2NiO_4 , la inhibición del coque y la alta estabilidad de estos catalizadores.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ciencias Fisicoquímicas, Maestría en Ingeniería Química, Director: Dr. Aristóbulo Centeno Hurtado

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF CO₂ REFORMING OF METHANE OVER La-Ni MIXED OXIDES*

AUTHOR: MENESES JACOME, ALEXANDER**

KEYWORDS: CO₂-CH₄ reforming, perovskite, Fischer-Tropsch, STEM, greenhouse gas.

ABSTRACT. The CO₂-CH₄ reforming reaction has attained wide research interest as chemical fixation and recycling technology, because two greenhouse effect molecules can be transformed into syngas with H₂/CO ratio close to one, a suitable feedstock for Fischer-Tropsch and hydroformylation processes. As a rule typical Ni-based catalysts shown good initial activity but poor stability due to rapid catalytic deactivation by coke deposition over surface than block metallic sites.

In the present work, the perovskite-like oxide LaNiO₃ was used as catalytic starting material for the CO₂-CH₄ reforming. Firstly the reaction was studied by a pulse technique using CH₄/CO₂ = 1 at the 700 – 800 °C range, in order to understand the catalyst behaviour. The fresh and used catalysts were characterized by DRX, TPR, and STEM-EDX. High CH₄ and CO₂ conversion (> 80%) and a H₂/CO ratio equal to 0.9 were obtained, without detectable coke formation. The reaction would proceed by a two step mechanism, the first step being the CO₂ activation with CO and La₂NiO₄ compound formation and the second step the reduction of spinel phase (La₂NiO₄) by CH₄.

It seems a reasonable deduction that active form of these catalyst is a mixture of La-Ni mixed-oxides, but the amount of La₂NiO₄ or Ni⁰/La₂O₃ phases present during the reaction will depend on the reaction which is the rate limiting step of the catalytic cycle. Finally, catalytic tests under continuous flow of reagents (CH₄/CO₂ = 1) shown that activity tends to be invariable with the reaction time (6 – 12 hours). The CH₄ and CO₂ conversions were more than 88% and the H₂/CO₂ ratio equal to 0.93, in accord with previous results under pulse regime. However, the formation of intermediary La₂O₂CO₃ species has been also identified by DRX over used catalyst and correlated with: La₂NiO₄ phase formation, coke inhibition and high stability of catalysts.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ciencias Físicoquímicas, Maestría en Ingeniería Química, Director: Dr. Aristóbulo Centeno Hurtado

INTRODUCCION

La presente tesis, cuyo objeto de estudio ha sido la utilización de sólidos tipo perovskita, como catalizadores en la reacción de reformado del metano con dióxido de carbono, ha constituido el punto de partida y el eje central de una nueva línea de investigación en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander, orientada a la valorización del gas natural, por medio de la transformación química del metano, su principal constituyente.

El CICAT ha adquirido valiosa experiencia en este campo, a través de esta tesis, la cual también ha albergado durante su realización varios trabajos en temas afines, como son la oxidación parcial de metano y la hidrogenación selectiva de mezclas CO-CO₂, dando lugar a la realización de varios proyectos a nivel de pregrado en ingeniería química.

Esta línea de investigación fue establecida en marco de un programa de cooperación Colombia- Francia, denominado PCP “ Catálisis y Gas Natural” en el que han participado Colciencias y la Universidad Industrial de Santander, en representación de la parte colombiana, liderada por el Profesor Aristóbulo Centeno Hurtado y el laboratorio de Catálisis en Química Orgánica No. XI (UMR CNRS 6503) de la Universidad de Poitiers, como centro responsable de la misión francesa, dirigido por los profesores Joël Barrault y Jean Michel

Tatibouët, en la orientación científica y por el profesor Michel Roques de la Universidad de Pau, en la coordinación administrativa¹.

El objeto general del programa PCP “ Catálisis y Gas Natural” , fue inspirado en el estudio a nivel fundamental de reacciones catalíticas, para la transformación del metano, en productos de mayor valor agregado, como una alternativa más eficaz y rentable de utilizar el gas natural, un recurso que hasta el momento ha sido destinado casi que exclusivamente, a su aplicación como combustible industrial o doméstico.

En Colombia, cuarto productor de gas natural de Latinoamérica y el Caribe², este es un recurso relativamente abundante y de bajo costo, que paulatinamente se viene convirtiendo en una materia prima estratégica, que de ser explotada convenientemente puede llegar a contribuir al fortalecimiento del sector petroquímico nacional, netamente importador de productos derivados del metano (tabla 1) y a la diversificación del mercado de carburantes, que se encuentra al borde de una inminente crisis ocasionada por el descenso en la exploración petrolera³.

Precisamente en este contexto, cobra especial interés el tema de la presente tesis, por cuanto la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, es una de las reacciones que puede conducir al gas de síntesis (mezcla de H₂ y CO), un intermedio de proceso que es fundamental para la obtención de carburantes sintéticos, alcoholes superiores y oxigenados (MTBE, TAME) utilizados en el mejoramiento del índice de octano de las gasolinas.

1. Anexo A: Documentos de soporte del programa PCP “ Catálisis y Gas Natural”

2. Oil & Gas Journal Revista Latinoamericana. Vol. 3, No. 1 (1997) p. 62

3. www.minminas.gov.co

Tabla 1. Importaciones colombianas de Productos Químicos
Derivados del Gas Natural en 1997 (1)

Producto	Cantidad (Ton)	Valor (millones US\$)
Metanol (2)	3646.5	0.76
Formaldehído (2)	83.5	0.19
Acido Acético	10713.0	6.12
Isopropanol	4.313.1	2.32
Isobutanol	2975.7	1.72
MTBE	2975.9	1.74
Etileno	3399.1	2.46
Amoniac	80107.4	15.1

(1) Fuente: DIAN y Superintendencia de Sociedades (Archivo Magnético), (2) Dato de 1996

El presente documento presenta a través de cinco capítulos, los avances en el entendimiento del mecanismo de la reacción de reformado del metano por el CO₂, sobre catalizadores del tipo óxidos mixtos La-Ni, obtenidos a partir de la perovskita LaNiO₃, así como los resultados catalíticos más importantes que los sustentan y que han permitido la difusión de esta investigación en una publicación indexada y en tres congresos internacionales de catálisis⁴.

La parte fundamental de la tesis se concentra en el segundo capítulo, donde la utilización de la técnica de reacción en régimen transitorio, enviando pequeñas cantidades de reactivos (pulsos), ha permitido no solo demostrar que la perovskita Ni-La (LaNiO₃), es un sólido precursor de un catalizador muy activo para la reacción de reformado de metano con CO₂, sino que también proporciona evidencias muy claras, sobre el rol de las especies superficiales que se forman durante la reacción y que son claves en la selectividad del catalizador y en su resistencia hacia la formación de carbono.

4. Anexo B: Publicaciones logradas con los resultados de la tesis.

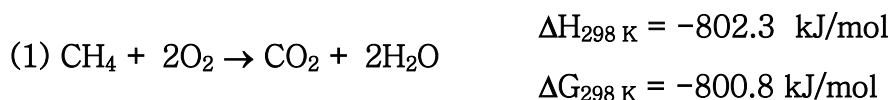
El capítulo tres por su parte, contiene un estudio complementario sobre la naturaleza de las especies superficiales que participan en la reacción y el comportamiento del catalizador frente a la formación de coque, en condiciones de alimentación continua de reactivos. Este capítulo aporta información muy importante que consolida el mecanismo de reacción propuesto y discutido de forma seguida en el capítulo cuarto, gracias a los resultados logrados mediante análisis de difracción de rayos X y termogravimetría (TGA) realizados al catalizador después de reacción.

En el quinto y último capítulo se hace una reflexión final, referente al panorama de la investigación sobre el reformado de metano con CO₂ y del futuro de los óxidos mixtos a base de lantano como catalizadores de esta y otras reacciones de interés, para la valorización del metano, que invita a los lectores a juzgar el aporte realizado en la materia, a través del presente documento.

1. FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 TRANSFORMACIONES QUIMICAS Y VALORIZACION DEL METANO

El gas natural es una fuente de carbono fósil esencialmente constituida de metano, cuya principal aplicación se encuentra en la generación de energía, a partir del calor liberado por la reacción de combustión (1).



Aunque en términos de energía, las reservas de gas natural han sido juzgadas equivalentes a las de petróleo⁵⁻⁶, es necesario hacer énfasis en que su uso como materia prima para la industria química, es muy limitado debido a la dificultad que representa la activación y la introducción de grupos funcionales en la molécula de metano⁷⁻¹⁰.

5. Sitio web: <http://www.worldbank.org/html/fpd/energy/>

6. LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. Catal. Today 63, (2000) p. 165 – 174

7. CEYER, S. T. et al. The mechanism for the dissociation of methane on nickel catalyst. En: Methane Conversion – Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 36, (1988) p. 51 – 66

8. HALL, T. J et al. Catalytic synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane. Fuel Process. Technol. 42, (1995) p. 151 – 178

9. BAERNS, M. and BUYEVSKAYA, O. Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks. Catal. Today 45, (1998) p. 13 – 22

10. HERMAN, R. G. et al. Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde. Catal. Today 37, (1997) p. 1 – 14

A pesar de ello, el interés por la transformación del metano en otros productos químicos, concierne tanto al campo del uso racional de los recursos naturales, como al de generación de energía, el cual incluye además de la combustión, a todos los procesos y las reacciones químicas, que tienen como objetivo la obtención de combustibles líquidos y aditivos para reformulación de gasolinas (MTBE, TAME, metanol, alcoholes superiores, etc.)¹¹⁻¹⁸ y usos más sofisticados, como es el caso de la generación de hidrógeno para aplicaciones en celdas combustibles¹⁹⁻²².

Al respecto, es importante recordar que actualmente a nivel industrial toda transformación del metano para uso químico, incluida la obtención de combustibles líquidos, requiere la transformación inicial en “ gas de síntesis”

11. SAINT-JUST, J. et al. Le gaz naturel matière première pour l' avenir. La recherche Vol. 21, No. 222 (1990) p. 732 - 738

12. FOX III, J. M. The different catalytic routes for methane valorisation. An assessment of processes for liquid fuels. Catal. Rev. Sci. Eng. Vol. 35, No. 2 (1993) p. 169 - 212

13. CHAUMETTE, P. et al. Evolution of alcohol synthesis catalysts under syngas. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 33, No. 6 (1994) p. 1460 - 1467

14. ROSS, J. R. H. The catalytic conversion of natural gas to useful products. Catal. Today 30, (1996) p. 193 -199

15. WENDER, I. Reactions of synthesis gas. Fuel Process. Technol. 48, (1996) p. 189 - 297

16. FOUDA, S. A. Liquid fuels from natural gas. Scientific American. March (1998) p. 74 - 77

17. LUNSFORD, Op. cit., p. 5

18. LANGE, J. P. Methanol synthesis: A short review of technology improvements. Catal. Today 64, (2001) p. 3 - 8

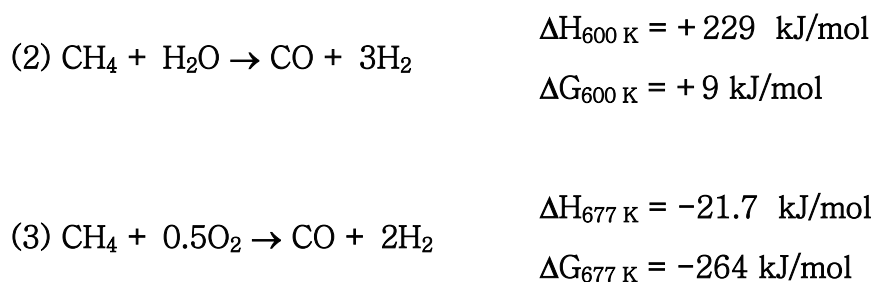
19. PEÑA, M. A.; GOMEZ, J. P. and FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. Appl. Catal. A: General 144, (1996) p. 7 - 57

20. OGDEN, J. M.; STEINBUGLER, M. M. and KREUTZ, T. G. A. comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development. J. of Power Sources. 29, (1999) p. 143 - 168

21. TSIKARAS, P. et al. Methane activation on a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite catalytic and electrocatalytic results. Appl. Catal. A: General 169, (1998) p. 249 - 261

22. FRENI, S.; CALOGERO, G. and CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. J. of Power Sources 87, (2000) p. 28 - 38

(mezcla de CO e H₂), por medio de las reacciones de reformado del metano con vapor de agua (2) y de oxidación parcial (3), seguida de etapas posteriores que permiten ajustar la relación H₂/CO de acuerdo al producto que se desee sintetizar²³⁻²⁸.



Esto se debe fundamentalmente a que no ha sido posible desarrollar un proceso simple y directo, que en un solo paso de reacción logre la transformación selectiva del metano en un derivado de oxidación, dado que los posibles productos de reacción como son el metanol, formaldehído y etano, entre otros, tienden a ser más reactivos que la molécula de partida, el metano y por lo general se consumen *in-situ* en la reacción, dando lugar a reacciones poco selectivas, donde la combustión total es la reacción más favorecida (1), haciendo que el dióxido de carbono (CO₂) sea el producto principal del proceso.

23. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalysis and large-scale conversion of natural gas. Catal Today 21, (1994) p. 257 – 267

24. TWIGG, Martin V. Catalyst Handbook 2d. Ed. Edited by Manson Publishing, London (1997)

25. WENDER, Op. cit., p. 6

26. SAINT-JUST et al. Op. cit., p. 6

27. FOX III, Op. cit., p. 6

28. ROSS, Op. cit., p. 6

Adicionalmente, las rutas indirectas de transformación del metano, es decir, todas aquellas que pasan por la formación inicial de gas de síntesis, han mostrado ser relativamente competitivas en entornos donde la disponibilidad de derivados del petróleo es escasa y donde la manufactura de gasolina sintética y metanol por esta vía puede ser rentable, a pesar de que la termodinámica adversa conlleva a condiciones de operación del reformado poco favorables, que a su vez lo hacen un proceso muy costoso y que se refleja sobre el precio de los productos: 30 a 60% mayor al de sus homólogos derivados del petróleo²⁹⁻³².

De esta forma se explica el creciente aumento de la investigación en el campo de la transformación química del metano, en el que es posible identificar dos grandes líneas de profundización:

De una parte la búsqueda de procesos catalíticos de una sola etapa (transformación directa), basados en reacciones de oxidación selectiva del metano (SOM) y de otra, el desarrollo de rutas alternativas para la producción de gas de síntesis (syngas), que trabajen en condiciones de presión y temperatura más favorables y que además permitan disminuir el número de etapas requeridas para ajustar la relación H_2/CO , que determina la aplicación para la cual será destinado (Figura 1).

29. FOX III. Op. cit., p. 6

30. HAGGIN, J. Methane-to-gasoline plant adds to New Zealand liquid fuel resources. Chem. Eng. News. June (1987) p. 22 - 25

31. COLITTI, M. Natural gas as raw material for clean fuels and chemicals in the next decades. En: Natural gas conversion V: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, (1998) p. 1 - 4

32. Convierten gas en combustible sintético. Petróleo Internacional, Mayo (1997) p. 22

Precisamente, en esta última línea de investigación se ubica el presente trabajo, que se concentra en el estudio de la reacción de reformado del metano con CO_2 o reformado seco, una de las reacciones que presenta mayor interés, dentro de las tendencias futuras en el diseño de procesos para obtener esta valiosa materia prima de la industria química.

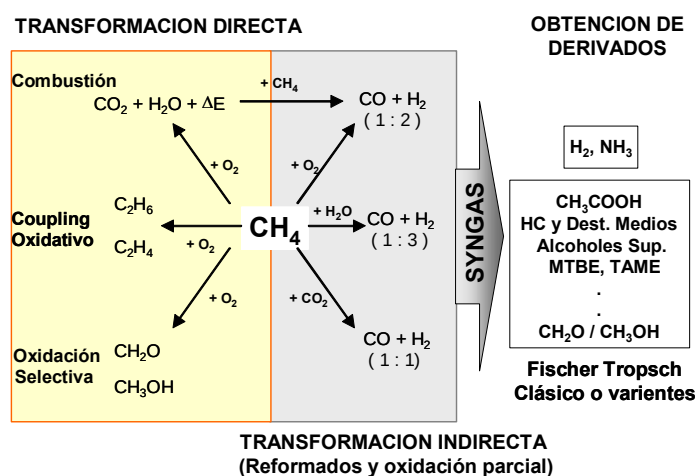


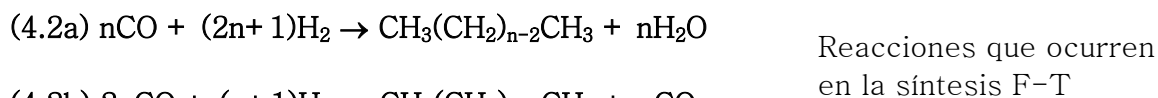
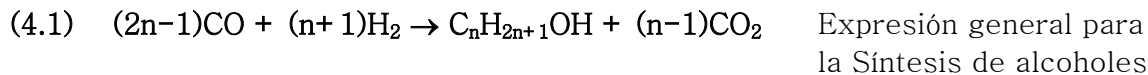
Figura 1. Rutas catalíticas para la transformación del metano

A continuación se describen los aspectos fundamentales de cada una de las rutas alternativas para obtención de gas de síntesis, con el fin de comprender el papel y la importancia de la reacción de reformado seco en este contexto.

1.2 TENDENCIAS ACTUALES EN LA OBTENCION DE GAS DE SINTESIS

El gas de síntesis es la puerta de entrada a la industria química y petroquímica, la cual se erige sobre dos procesos principales: la síntesis de metanol y los procesos Fischer-Tropsch (F-T) para la obtención de combustibles sintéticos. La destinación del gas de síntesis depende fundamentalmente de la relación H_2/CO con la que es producido. Para la

síntesis de metanol es necesario contar con una relación $H_2/CO = 2$, mientras que para los procesos F-T se requiere de una relación H_2/CO cercana a uno, como lo expresan las reacciones (4.1) y (4.2) respectivamente³³⁻³⁴.



La reacción general (4.1), expresa de forma simple las relaciones estequiométricas de reactivos (H_2 y CO) que se requieren para la obtención de metanol y demás alcoholes ($H_2/CO = 2$ para metanol, $H_2/CO = 1$ para etanol, $H_2/CO = 4/5$ para isopropanol, $H_2/CO = 5/9$ para isobutanol, etc.).

Mientras que las ecuaciones (4.2a) y (4.2b) resumen la estequiometría de reactivos requerida para la síntesis F-T, que de forma general se puede escribir $H_2/CO = (3n+2)/3n$, lo cual implica que entre más baja sea la relación H_2/CO , se obtendrá un combustible sintético de mayor peso molecular. Así por ejemplo, para obtener hexano se requiere de una relación $H_2/CO \approx 1.11$ y para octano de 1.08.

Por consiguiente es comprensible el interés que existe por desarrollar y llevar a nivel industrial algunas reacciones, que de forma selectiva y directa conduzcan a una relación H_2/CO específica, que para el caso de la producción

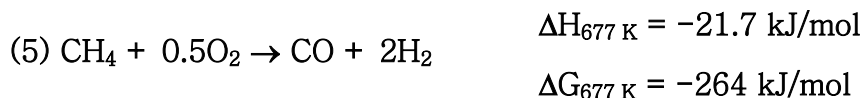
33. WENDER, Op. cit., p. 6

34. SANFILIPPO, D. et al. Oxygenated synfuels from natural gas. Petroleum Technology Quarterly, Spring (1998) p. 87 -95

de etanol y combustibles tipo diesel es de uno y cuya forma más inmediata de hacerlo, es mediante la reacción de reformado del metano con CO₂.

Por su parte, para la producción de combustibles sintéticos tipo gasolina, el procedimiento a consolidar es la combinación de las reacciones de oxidación parcial y de reformado de metano con CO₂, como se explica con mayor detalle a continuación.

1.2.1 Oxidación parcial del metano (POM). La importancia de esta reacción (5) se concentra en la posibilidad de obtener directamente gas de síntesis con una relación H₂/CO de 2, que es la requerida para la fabricación de metanol. Sin embargo, esta reacción debe competir con otras reacciones que afectan la relación H₂/CO, como la ya mencionada reacción de combustión (1) y la reacción del gas al agua (6) que ocurre en equilibrio con su inversa (WGS o RWGS)³⁵



La POM es competitiva con la reacción de combustión a temperaturas tan altas o mayores que los 600 K y es ligeramente exotérmica a diferencia de la reacción de reformado, lo que le proporciona un factor a su favor para su desarrollo industrial, debido a que esto le permite un menor requerimiento de

35. WGS: Water Gas Shift reaction. RWGS: Reverse Water Gas Shift reaction

energía externa, con respecto a los procesos para obtención de gas de síntesis, que utilizan la reacción de reformado con vapor.

En principio los catalizadores utilizados para realizar esta reacción han sido heredados del reformado clásico con vapor, es decir, que se trata de materiales a base de níquel metálico (Ni^0) como fase activa, normalmente soportados en alúmina (Al_2O_3)³⁶⁻⁴². Igualmente se ha probado con metales nobles solos o asociados con níquel, principalmente paladio (Pd) y esporádicamente con platino (Pt), los cuales han demostrado mejorar la actividad deshidrogenante sobre el metano⁴³⁻⁴⁵.

No obstante y de forma general, todos estos catalizadores al igual que en la reacción de reformado con vapor, se ven afectados severamente por la deposición de coque, lo que disminuye rápidamente su actividad y la

36. FOX III, Op. cit., p. 6

37. PEÑA et al. Op. cit., p. 6

38. CHOUDHARY, V.R; RAJPUT, A. M and PRABHAKAR, B. Non-equilibrium oxidative conversion of methane to CO and H_2 with high selectivity and productivity over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at low temperatures. J. of Catal. 139, (1993) p. 326 – 328

39. BOBROVA, I.I.; BOBROV, N. N. and DAVYDOV, A. A. Catalytic methane steam reforming: novel results. Catal. Today 24, (1995) p. 257 – 258

40. HEITNES, K et al. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. Catal. Today 24, (1995) p. 211 – 216

41. YONG LU et al. Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over nickel on alumina catalyst. Appl. Catal. A: General 174, (1998) p. 121 – 128

42. DEUTSCHMANN, O. and SCHMIDT, L. D. Modelling the partial oxidation of methane in a short-contact-time contactor. AIChE J. Vol. 44, No. 11 (1998) p. 2465 – 2477

43. CHOUDHARY, V.R; PRABHAKAR, B; and RAJPUT, A.M. Beneficial effects of noble metal addition to $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for oxidative methane to syngas conversion. J. of Catal. 157, (1995) p. 752 – 754

44. CHOUDHARY, V. R et al. Oxidative conversion of methane to CO and H_2 over Pt or Pd containing alkaline and rare earth oxide catalysts. Fuel Vol. 77, No. 13 (1998) p. 1477 – 1481

45. OPOKU-GYAMFI, K. and ADESINA, A. A. Kinetic studies of CH_4 oxidation over $\text{Pt-NiO/g-Al}_2\text{O}_3$ in a fluidised bed reactor. Appl. Catal. A 180, (1999) p. 113 – 122

selectividad hacia la relación H_2/CO deseada. Esta situación ha obligado a probar algunos catalizadores másicos y soportes a bases de óxidos alcalinos (CaO , MgO) y de tierras raras (La_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , etc.)⁴⁶⁻⁴⁷, con el fin de aumentar el carácter básico de las matrices tipo alúmina.

No obstante el acercamiento hacia una mayor estabilidad en los catalizadores de POM, se ha logrado con una familia de óxidos mixtos complejos de tipo perovskita, que incluyen entre sus constituyentes, elementos alcalinos como el calcio (Ca) y el estroncio (Sr), elementos de los grupos de los lantánidos (La , Ce) y elementos metálicos (Ni , Co , Fe , Ti) que parecen proveer un nuevo tipo de sitios activos menos vulnerables a la deposición de carbono⁴⁸⁻⁴⁹.

46. CHOUDHARY, V.R; RAJPUT, A.M and RANE, V.H. Low-temperature catalytic selective partial oxidation of methane to CO and H_2 over Ni/Yb_2O_3 . J. Phys. Chem. 96, (1992) p. 8686 – 8688

47. CHOUDHARY et al. Oxidative conversion of methane to CO and H_2 over Pt or Pd containing alkaline and rare earth oxide catalysts. Op. cit., p. 12

48. HAYAKAWA et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas over some titanates based perovskite oxides. Catal. Letters 22, (1993) p. 307 – 317

49. LAGO, R. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas using $LnCoO_3$ perovskites as catalyst precursors. J. of Catal. 167, (1997) p. 198 – 209

1.2.2 Reformado de metano con CO₂ o reformado seco (DRM). Esta reacción como se dijo antes, es una tecnología emergente en el dominio de la valorización del metano, que permite obtener gas de síntesis equimolar ($H_2/CO = 1$), necesario para algunas aplicaciones industriales, como los procesos de Fischer-Tropsch y la hidroformilación, que conducen entre otros a la obtención de alcoholes superiores y gasolinas sintéticas⁵⁰⁻⁵⁸.

Esta reacción es una de las más opcionadas para reemplazar los actuales procesos para la obtención de gas de síntesis equimolar; procesos costosos que usan una etapa de reformado con vapor, seguida necesariamente de una o dos etapas de WGS o RWGS, para ajustar la relación H_2/CO hasta obtener un valor de uno, como se muestra en la Figura 2.

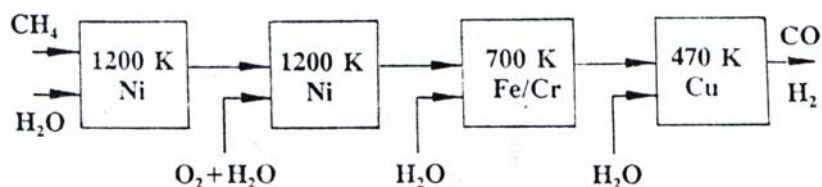


Figura 2. Diagrama de bloques de los procesos de obtención de gas de síntesis basados en el reformado de metano y su ajuste mediante etapas de WGS - RWGS (Peña et al., 1996)

50. TWIGG, Op. cit., p. 7

51. WENDER, Op. cit., p. 6

52. SANFILIPPO et al. Op. cit., p. 10

53. SAINT-JUST et al. Op. cit., p. 6

54. FOX III, Op. cit., p. 6

55. CHAUMETTE, et al. Op. cit., p. 6

56. ROSS, Op. cit., p. 6

57. FOUDA, Op. cit., p. 6

58. LUNSFORD, Op. cit., p. 5

Desde el punto de vista ambiental, el reformado catalítico del metano con CO₂ tiene un interés particular, porque permite transformar de forma simultánea dos de los más importantes gases efecto de invernadero, en productos de mayor valor agregado⁵⁹⁻⁶¹.

Otras aplicaciones, como el reciclaje de las emisiones industriales de CO₂ o el uso del CO₂ asociado frecuentemente al metano en cantidades importantes, en reservorios de gas natural y en el biogás proveniente de la degradación de la materia orgánica, tienen su propio atractivo económico y un campo de aplicación dentro de los “ procesos limpios” para la transformación química de metano y la utilización del CO₂ como reactivo, que ha sido probada en reacciones como la conversión selectiva del CO₂ en metanol y gasolina sintética⁶²⁻⁶⁵ o en la oxidación del metano en presencia de CO₂⁶⁶.

No obstante, el reformado catalítico de metano con CO₂ (7), es la reacción más atractiva para la formulación de nuevos procesos industriales, que sean

59. Kyoto Protocol to the United Nations Framework convention on Climate Change. Kyoto, Dec. 1997.

60. Changement Climatique: Un défi majeur. Publication ADEME (2000) p. 1 – 23

61. HERMAN, R. G. Advances in clean fuel technology and control of atmospheric emissions. Catal. Today 55, (2000) p. 205 – 206

62. SKRZYPEK, J.; LACHOWSKA, M. and SERAFIN, D. Methanol synthesis from CO₂ and H₂: Dependence of equilibrium conversions and exit equilibrium concentrations of components on the main process variables. Chem. Eng. Sci. 45, (1990) p. 89 – 96

63. ARAKAWA, H.; DUBOIS, J.-L. and SAYAMA, K. Selective conversion of CO₂ to methanol by catalytic hydrogenation over promoted copper catalyst. Energy Convers. Mgmt. 33, (1992) p. 521 – 528

64. INUI, T. et al. Effective conversion of carbon dioxide to gasoline. Energy Convers. Mgmt. 33, (1992) p. 513 – 520

65. URRESTA ARAGON, Julian D. Conversion Sélective de Gaz Carbonique en Alcools et Hydrocarbures en Présence de Catalyseurs a Base de Molybdène. Thèse de Doctorat à l’ Université de Poitiers (1995)

66. CHUN JIN-WOO and ANTHONY, R. G. Partial oxidation of methane, methanol and mixtures of methane and methanol, methane and ethane and methane, carbon dioxide and carbon monoxide. Ind. Eng Chem. Res. 32, (1993) p. 788 – 795

ambientales y sostenibles⁶⁷⁻⁷¹, debido a que contribuye a la fijación de CO₂ y a la valorización de una molécula formidablemente estable como el metano.



Sin embargo, la condición altamente endotérmica de esta reacción y la desactivación de los catalizadores por la formación de coque, son las dificultades que impiden su aplicación a escala industrial y hacen de la búsqueda de catalizadores selectivos y resistentes al coque, para la reacción de reformado seco, sola o en combinación con otras reacciones, como la POM⁷²⁻⁷⁴ o el reformado al vapor⁷⁵⁻⁷⁶, una de las más importantes líneas de investigación en el ámbito actual de la catálisis.

67. CUSUMANO, James. Environmentally sustainable growth in the 21st century: The role of catalytic science and technology. J. of Chemical Education. Vol. 72, No. 11 (1995) p. 959 – 964

68. GADALLA, A. M. and BOWER. B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. Chem. Eng. Sci. 43, (1988) p. 3049 – 3062

69. VERMERIEN, W.J.M.; BLOEMA, E. and JACOBS, P.A. Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane. Catal. Today 13, (1992) p. 427 – 436

70. TAKANO, A.; TAGAWA, T. and GOTO, S. Carbon dioxide reforming of methane on supported nickel catalysts. J. Chem. Eng. of Japan 27, (1994) p. 727 – 731

71. MILLAR, G. J.; WANG, Sh. and LU, G.Q. (Max). Carbon dioxide reforming of methane to produce Synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the Art. Energy & Fuels 10, (1996) p. 896 – 904.

72. PEÑA et al. Op. cit., p. 6

73. RUCKESNSTEIN, Eli and HU, Yun Hang. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 37, (1998) p.1744 – 1747

74. TOMISHIGE, K. et al. Effective methane reforming with CO₂ and O₂ under pressurized condition using NiO-MgO and fluidized bed reactor. Catal. Commun. 2, (2001) p. 11 – 15

75. CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S and MAMMAN, A. S. Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. Appl. Catal. A: General 168, (1998) p. 33 – 46

76. CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S. and BELHEKAR, A. A. Oxidative conversion of methane to syngas over LaNiO₃ perovskite with or without simultaneous steam and CO₂ reforming reactions: influence of partial substitution of La and Ni. J. of Catal. 163, (1996) p. 312 – 318

En lo referente a la combinación del reformado con CO₂ y la oxidación parcial de metano, se trata de buscar un proceso energéticamente más eficiente que el reformado aislado, ya que la endotermicidad del reformado puede ser compensada parcialmente por la energía liberada en la POM, aprovechando que ambas reacciones son realizables sobre un mismo dominio de temperatura. A su vez, es una forma de ajustar relaciones H₂/CO para otras aplicaciones, como por ejemplo la síntesis de metanol.

1.2.2.1 Termodinámica del Sistema reaccionante CH₄-CO₂. Las reacciones del metano, son uno de los mejores ejemplos para comprender la influencia de la catálisis heterogénea sobre el equilibrio termodinámico, debido a que normalmente ocurren varias reacciones paralelas, entre las que debe favorecerse alguna con la ayuda de un catalizador selectivo. Entre todas las reacciones factibles termodinámicamente, solo aquellas reacciones favorecidas catalíticamente deben ser consideradas para efectuar predicciones teóricas de conversión⁷⁷⁻⁸¹.

La evidencia experimental ha demostrado que cuando se mezclan metano y dióxido de carbono a temperatura elevada, en un catalizador de níquel soportado, ocurren al menos cuatro reacciones importantes que son:

77. GADALLA et al. Op. cit., p. 16

78. FALCONER, J. The influence of catalysts on thermodynamic equilibrium. Chem. Eng. Education. Fall (1992) p. 180 – 182

79. TAKANO et al. Op. cit., p. 16

80. MILLAR et al. Op. cit., p. 16.

81. ZHU, J.; ZHANG, D. and KING, K.D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. Fuel 80, (2001) p. 899 – 905

- (7) Reformado de metano con CO₂: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
- (8) Reacción inversa del gas al agua (RWGS) : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
- (9) Formación de carbono por mecanismo Boudouard: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
- (10) Craqueo del metano: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$

Las predicciones termodinámicas de conversión teniendo en cuenta estas reacciones, están de acuerdo con los resultados experimentales. Es decir, que no se ha encontrado un catalizador completamente selectivo a la reacción de reformado del metano y en consecuencia es posible explicar la desactivación del catalizador por la formación de carbono debida a las reacciones (9) y (10).

Por su parte, la relación molar de los productos formados, siempre tiende a ser inferior a la unidad ($\text{H}_2/\text{CO} < 1$) debido a la importancia de la reacción inversa del gas al agua (RWGS) (8).

Estudios anteriores hechos sobre catalizadores de Ni soportados, también muestran que para obtener gas de síntesis con una relación H_2/CO igual a uno, es necesario tener en cuenta varios factores, como lo señala la Figura 3, donde se observa que para lograr dicha relación, es necesario utilizar una alimentación sub-estiquiométrica de reactivos ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 1$), a pesar de que la experiencia también indica que en subestiquimetría de CO₂, se favorece la formación de carbono por el mecanismo de ruptura catalítica del metano⁸²⁻⁸⁴.

82. GADALLA et al. Op. cit., p. 16

83. TAKANO et al. Op. cit., p. 16

84. TANG, S. B.; QIU, F. L. and LU, S. J. Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO₂. Catal. Today 24, (1995) p. 253 – 255

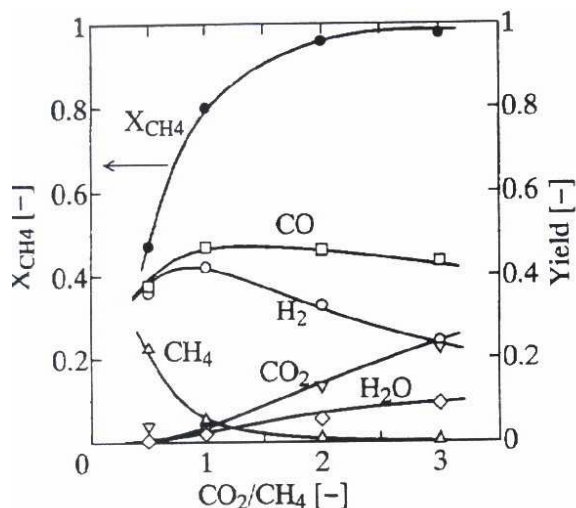


Figura 3. Efecto de la relación de alimento sobre la conversión de metano y la distribución de productos en la reacción de metano con CO₂ sobre Ni(40%)/Al₂O₃. (Takano et al., 1994)

La temperatura es otro factor determinante en la desactivación de los catalizadores, en primer lugar por la formación de carbono durante la reacción del metano con CO₂, sea a través de la reacción de craqueo del metano (10) ampliamente favorecida por debajo de los 600 °C o por el mecanismo de Boudouard (9) que aparece por encima de 720 °C, como se puede verificar sobre la Figura 4. En segundo lugar, se debe procurar no exceder los 850 °C, donde es muy probable la formación de carburo de níquel (Ni₃C), especie poco activa al reformado de metano⁸⁵.

En conclusión, la única forma de lograr experimentalmente una relación H₂/CO cercana a la unidad, utilizando una carga equimolar de metano y dióxido de carbono, es encontrar un catalizador muy selectivo para la reacción de reformado, capaz de trabajar en un dominio de temperatura poco favorable para las reacciones de formación de carbono.

85. GADALLA et al. Op. cit., p. 16

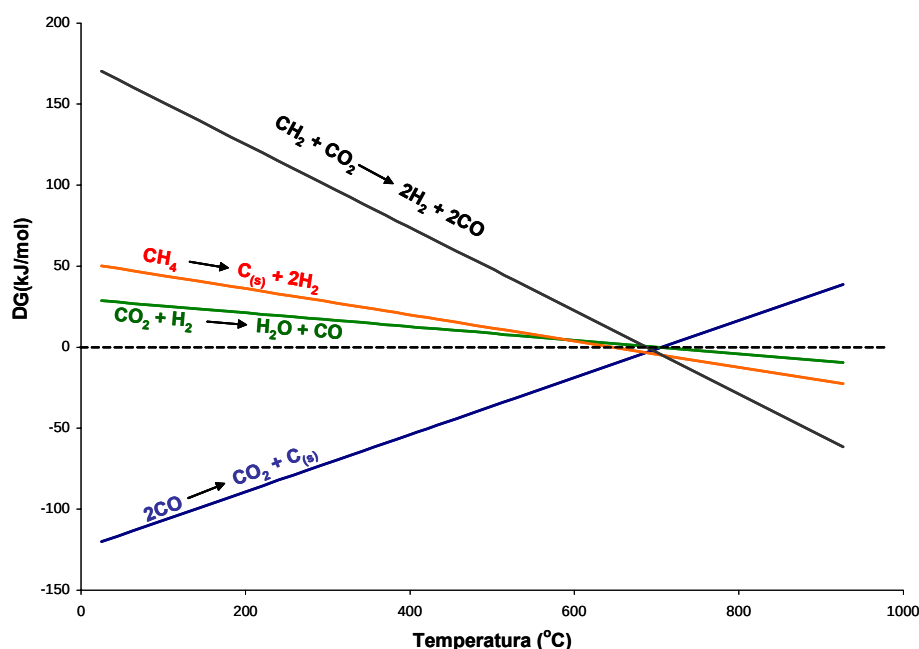


Figura 4. Termodinámica del sistema de reacción $\text{CH}_4\text{-CO}_2$

1.2.2.2 Situación actual: los catalizadores. La mayoría de los catalizadores probados en el reformado de metano con CO_2 , son catalizadores soportados sobre matrices comerciales de tipo alúmina (Al_2O_3) y que utilizan una fase activa constituida de hierro, cobalto, níquel o platino, aunque los dos últimos, solos o asociados con metales nobles (Ni, Pt, Ni-Pt, Ni-Ru, Ni-Pd) muestran ser los más aptos.

También se han probado como soportes, SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , NaZSM-5, entre otros, con el ánimo de verificar la influencia de las propiedades ácido-base y óxido-reductoras del soporte en esta reacción.

En general, todos éstos catalizadores muestran al inicio de la reacción, una selectividad satisfactoria hacia gas de síntesis equimolar ($\text{H}_2/\text{CO} = 1$), pero

luego acusan una rápida desactivación por la deposición de carbono sobre la fase activa⁸⁶⁻⁹⁸.

La experiencia tomada del sistema catalítico más estudiado hasta el momento Ni/Al₂O₃, ha permitido establecer algunos lineamientos para el diseño de catalizadores de reformado más efectivos:

86. Ibid., p. 19

87. RICHARDSON, J. T. and PARYPATYADAR, S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. Appl. Catal. 61, (1990) p. 293 – 309

88. CHEN LAIYUAN et al. Structure characterization of platinum/alumina, rhenium/alumina, and platinum-rhenium/alumina catalysts. J. of Catal. 145, (1994) p. 132 – 140

89. TAKANO et al. Op. cit., p. 16

90. TANG et al. Op. cit., p. 19

91. OSAKI, T. et al. Kinetics, intermediates and mechanism for the CO₂-reforming of methane on supported nickel catalysts. L. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, (1996) p. 1627 – 1631

92. MILLAR et al. Op. cit., p. 16

93. OLSBYE, U.; WURZEL, T. and MLECZKO, L. Kinetic and Reaction engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al₂O₃ catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. 36, (1997) p. 5180 – 5188

94. WANG, SHAOBIN and LU, G.Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. Appl. Catal. A: General 169, (1998) p. 271 – 280

95. FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A. and RODRIGUEZ-RAMOS, I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts. Appl. Catal. A: General 170, (1998) p. 177 – 187

96. BRADFORD, M. C. J. and VANNICE, M. A. CO₂ Reforming of CH₄ over supported Pt Catalysts. J. of Catal. 173, (1998) p. 157 – 171

97. CRISAFULLI, C. et al. CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts. Catal. Letters 59, (1999) p. 21 – 26

98. JONG-SAN CHANG et al. Catalytic behavior of supported KNiCa catalysts and mechanistic consideration for carbon dioxide reforming of methane. J. of Catal. 195, (2000) p. 1 – 11

- Los catalizadores de reformado funcionan bajo el principio de la deshidrogenación oxidativa del sustrato orgánico (CH_4)⁹⁹⁻¹⁰⁵, para lo cual es necesario la participación de especies superficiales de oxígeno (ej. Ni=O), que provienen de la disociación de las fuentes de oxígeno aportadas por los reactivos (CO_2) o por el oxígeno de la estructura del soporte (ej. Al_2O_3). En consecuencia, la disponibilidad de especies de oxígeno más lábiles y reactivas en el soporte, podría mejorar la activación del metano.
- Otra alternativa para aumentar la disponibilidad de especies de oxígeno superficiales, es mejorar la absorción disociativa del CO_2 sobre el soporte. Para tal fin es necesario aumentar el carácter básico del soporte, como lo demuestra la mayor actividad de los catalizadores soportados en Al_2O_3 que sobre SiO_2 y los experimentos referentes al uso de promotores y óxidos a base de metales alcalinos y alcalino térreos (Na , K , Ca , Mg , Sr)¹⁰⁶⁻¹⁰⁹.

99. OSAKI et al. Op. cit., p. 21

100. YONG LU et al. Op. cit., p. 12

101. VEDRINE, J.C. Molecular approach to active site on metallic oxides for partial oxidation reactions. En: 3rd. World Congress of Oxidation Catalysts – Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 100, (1997) p. 61 – 77

102. TOMISHIGE, K. et al. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO_2 reforming of methane. Catal. Today 45, (1998) p. 35 – 39

103. OTSUKA, K.; YAMANAKA, I. and WANG, Ye. Reductive activation of oxygen for partial oxidation of light alkanes. En: Natural gas conversion V – Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, (1998) p. 15 – 24

104. CHAK-TONG AU ; CHING-FAI Ng. and MENG-SHENG LIAO. Methane dissociation and syngas formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag and Au : A theoretical study. J. of Catal. 185, (1999) p. 12 – 22

105. AI, M. Characteristics of iron phosphate as a catalysts for partial oxidation. Catal. Today 42, (1999) p. 65 – 69

106. TOMISHIGE et al. Op. cit., (1998) p. 22

107. JONG-SAN CHANG et al. Op. cit., p. 21

108. WANG, Shaobin and GQ (Max) Lu.. Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition on Ni/g- Al_2O_3 catalysts in CO_2 reforming of CH_4 . J. Chem. Technol. Biotechnol. 75, (2000) p. 589 – 595

109. ZHENG XU et al. Bound-state Ni species – a superior form in Ni-based catalyst for CH_4/CO_2 reforming. Appl. Catal. A: General 210, (2001) p. 45 – 53

- Si bien la utilización de promotores básicos mejora la actividad catalítica inicial, en la mayoría de los casos ocurre una rápida desactivación, que puede explicarse a partir de la descomposición de las fases promotoras, por efecto de las severas condiciones de reacción, como ocurre con el CaO y el MgO.
- La excesiva movilidad de la fase metálica (ej. Pt⁰, Ni⁰) sobre el soporte, es otra posible causa de la desactivación de los catalizadores, dado que esta facilita la ocurrencia del fenómeno de sinterizado, dando lugar a la formación de clusters o partículas metálicas de tamaño significativo (> 200 nm), que han sido identificadas en situaciones similares como promotoras de la formación de coque. La sinterización es un fenómeno muy común en catalizadores utilizados en reacciones a alta temperatura como la combustión y el reformado al vapor¹¹⁰⁻¹¹⁴.
- Al parecer existe una relación entre la naturaleza del soporte y su interacción con la fase activa, en aspectos como movilidad, distribución de la fase metálica sobre la superficie del catalizador y el tamaño de las partículas con el comportamiento antes descrito, es decir, con la pérdida de la actividad catalítica y de la selectividad por la formación de coque.

110. TANG et al. Op. cit., p. 19

111. CHOUDHARY et al. Oxidative conversion of methane to syngas over LaNiO₃ perovskite with or without simultaneous steam and CO₂ reforming reactions: influence of partial substitution of La and Ni. Op. cit., p. 17

112. ERTL, G; KNÖZINGER, H. and WEITKAMP. Handbook of heterogeneous catalysis. Ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Germany), 1997.

113. LYUBOVSKY, M. and PFEFFERLE, L. Complete methane oxidation over Pd catalysts supported on α -alumina: Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity. Catal. Today 47, (1999) p. 29 – 44

114. WIDJAJA, H et al. Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion. Catal. Today 47, (1999) p. 95 – 101

- Hay evidencias importantes sobre la necesidad de mejorar la interacción del soporte y la fase activa, como son la identificación de fases del tipo óxido mixto como la espinela NiAl_2O_4 en catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ después de una reacción¹¹⁵⁻¹¹⁷ o la verificación de una mejor dispersión de la fase metálica sobre el soporte, gracias al uso de promotores a base de óxidos de tierras raras (La_2O_3 , CeO_2) y óxidos alcalinos (MgO), que han probado su capacidad para prolongar la actividad catalítica en el reformado y otras reacciones del metano. Este comportamiento normalmente está acompañado de la formación de óxidos complejos en la superficie del catalizador, que restringen la movilidad de los metales y previenen el sinterizado¹¹⁸⁻¹²².

1.2.2.3 Catalizadores a base de óxidos mixtos. Luego de identificar el níquel en su estado reducido (Ni^0) como la fase activa más importante, abundante y económica, útil en el reformado de metano con CO_2 , la investigación en este campo de la catálisis, se ha orientado hacia la búsqueda de un soporte adecuado, que al ser asociado con el níquel, dé origen a un sistema catalítico

115. TANG et al. Op. cit., p. 19

116. ZHENG XU et al. Op. cit., p. 22

117. CHOUDHARY et al. Beneficial effects of noble metal addition to $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for oxidative methane to syngas conversion. Op. cit., p. 12

118. OLSBYE et al. Op. cit., (1997) p. 21

119. CHOUDHARY et al. Oxidative conversion of methane to CO and H_2 over Pt or Pd containing alkaline and rare earth oxide catalysts. Op. cit., (1998) p. 12

120. ARTIZZU, Paola et al. Catalytic combustion of methane on aluminate – supported copper oxide. Catal. Today 47, (1999) p. 83 – 93

121. KIRCHEROVA, J. and KVLANA, D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts. Solid State Ionics 123, (1999) p. 307 – 317

122. WANG et al. Op. cit., p. 22

capaz de inhibir la desactivación del catalizador.

Las investigaciones con soluciones sólidas NiO-MgO revelan la mayor estabilidad de este catalizador que el tradicional Ni/Al₂O₃, en la reacción de reformado seco solo o combinado con POM y refuerzan la idea de controlar la movilidad del níquel, que se había establecido a partir de la identificación de la fase espinela NiAl₂O₄, en la superficie de catalizadores Ni/Al₂O₃ después de reacción. Adicionalmente correlaciona la formación de “clusters” de níquel metálico (Ni), con una mayor movilidad y con la más fácil reducción de las especies superficiales en catalizadores soportados (NiO/Al₂O₃, NiO-MgO/soporte), que en óxidos mixtos termoestables como la espinela NiAl₂O₄ o en soluciones sólidas como en es el caso del catalizador NiO-MgO¹²³⁻¹²⁶.

En efecto existen pruebas suficientes sobre el positivo efecto promotor de la adición de MgO y La₂O₃ sobre Ni/Al₂O₃, tanto sobre la actividad como sobre una notable mejora en la estabilidad; comportamiento que además de estar ligado con la formación de la fase espinela NiAl₂O₄, también parece relacionarse con nuevas y fuertes interacciones entre el níquel y otros óxidos a nivel de la superficie (Ni-Mg-O, Ni-La₂O₃) que también han sido identificadas en algunos estudios^{127 - 129}.

123. RUCKESNSTEIN et al. Op. cit., p.16

124. CHOUDHARY et al. Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. Op. cit., p. 16

125. TOMISHIGE et al. Op. cit., p. 22

126. TOMISHIGE et al. Op. cit., p. 16

127. OLSBYE et al. Op. cit., p. 21

128. WANG et al. Op. cit., p. 22

129. ZHENG XU et al. Op. cit., p. 22

Por otra parte, el mejor catalizador en reformado de metano con CO_2 probado hasta el momento, es el catalizador de Ni soportado sobre La_2O_3 ($\text{Ni/La}_2\text{O}_3$). Este material está constituido de un soporte básico que facilita la adsorción del CO_2 y muestra una actividad constante durante el tiempo de reacción, sin presentar deposición significativa de carbono, a pesar de que las caracterizaciones efectuadas indican un gran tamaño de partícula y una deficiente dispersión del níquel, condiciones que normalmente deberían favorecer la deposición de carbono¹³⁰.

La formación de una especie oxicarbonatada ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) capaz de inhibir la formación de depósitos de carbono, ha sido utilizada para explicar este desempeño favorable, más que una eficaz interacción entre el níquel y la matriz de óxido de lantano. Esta especie ha sido identificada en catalizadores usados tanto en reformado seco, como en otras reacciones del metano, como el acoplamiento oxidativo (coupling) y en la combinación de POM y reformado seco¹³¹⁻¹³⁴.

Trabajos previos muestran como un catalizador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ puede ser obtenido a partir de un precursor sólido de tipo perovskita (LaNiO_3). Los catalizadores así sintetizados muestran prometedores resultados catalíticos en la reacción

130. ZHANG, Z. et al. Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ and conventional nickel-based catalysts. J. Phys. Chem. 100, (1996) p. 744– 754

131. LACOMBE, S. et al. Total oxidation pathways in oxidative coupling of methane over lanthanum oxide catalysts. Catal. Today 13 (1992) p.273–282

132. LE VAN, T. et al. Infrared study of the formation and stability of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ during the oxidative coupling of methane on La_2O_3 . J. of Catal. 142, (1993) p. 18 – 26

133. ZHANG et al. Op. cit., p. 26

134. OLSBYE et al. Op. cit., (1997) p. 21

de reformado del metano con CO_2 y en otras transformaciones oxidativas de esta molécula¹³⁵⁻¹⁴⁰.

El interés de obtener el catalizador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ partiendo de un sólido mixto y complejo como la perovskita, es tratar de reunir sobre un mismo material las características favorables que se atribuyen al carácter básico del La_2O_3 y la resistencia a la desactivación por formación de carbono, las cuales pueden explicarse como se indicó anteriormente, por la formación de especies oxicarbonatadas ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) durante la reacción o por interacciones particulares entre el níquel y los óxidos de lantano que actúan como soporte, que no han sido satisfactoriamente entendidas y que pueden incidir sobre la movilidad, la dispersión y la reductibilidad del níquel en la superficie del catalizador.

En la figura 5 el círculo gris muestra la conversión conseguida experimentalmente, con los catalizadores probados hasta la fecha, mientras que el círculo azul representa la conversión que se espera alcanzar con nuevos catalizadores, en especial los inspirados en el catalizador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$.

135. VOORHOEVE, R. J.H. Advanced Materials in Catalysis. Edited by. BURTON, J. J. and GARTEN, R. L. Academic Press, London, 1977, p. 129 - 180.

136. CHOUDHARY et. al. Op. cit., p. 17

137. PROVENDIER, H. et al. Dry reforming of methane. Interest of La-Ni-Fe solid solutions compared to LaNiO_3 and LaFeO_3 . En: Natural gas conversion V - Stud. Surf. Sci. Catal. 119, (1998) p. 741 - 746

138. WU, Y; KAWAGUCHI, O. and MATSUDA, T. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide on LaBO_3 (B = Co, Ni, Fe, Cr) catalysts. Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, (1998) p. 563 - 572

139. HAYAKAWA, T. et al. CO_2 reforming of CH_4 over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method. Appl. Catal. A: General 183 (1999) p. 273-285

140. GONZALEZ, O. et al. Reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores Co-Ni, efecto del soporte. En: Memorias del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre 2002, Isla Margarita (Venezuela), p. 239 - 244

Un estudio exploratorio efectuado en el Laboratorio No. XI de Catálisis y Química Orgánica de la Universidad de Poitiers, permitió confirmar como entre varios catalizadores del tipo perovskita de formulas genéricas LaBO_3 y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ donde B: Co, Ni, Fe, Cr; sólo la perovskita de níquel (LaNiO_3) mostró ser altamente activa en la reacción de reformado de metano con CO_2 cuando se utiliza una alimentación estequiométrica de reactivos ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$), en un intervalo de temperatura entre 700 y 800 °C, mientras que la perovskita de lantano-cobalto LaCoO_3 , tan sólo mostró actividad a 800 °C¹⁴¹.

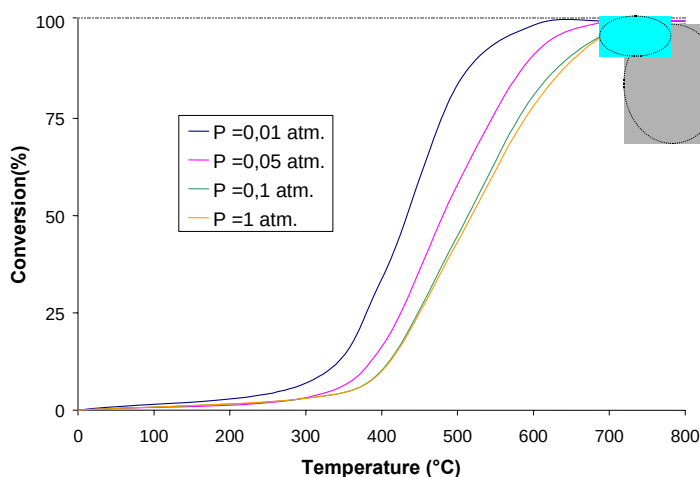


Figura 5. Conversión en el equilibrio para el sistema metano-CO₂ calculado para pequeña presión total y alimentación estequiométrica de reactivos

La actividad del catalizador LaNiO_3 , parece estar asociada al pretratamiento de reducción al que es sometido antes de la reacción y con el cual se promueve la destrucción de la fase perovskita (LaNiO_3), para dar paso a la formación de dos fases independientes, una a base de óxido de lantano (La_2O_3) y otra de níquel en estado reducido (Ni^0), aunque no se descarta la formación

141. VALDEERRAMA, G. Rapport de Stage au Laboratoire de Chimie XI à l' Université de Poitiers (1999)

de óxidos mixtos La-Ni durante la reacción, como lo muestran los ciclos de TPR-TPO¹⁴².

Es importante destacar que entre los óxidos tipo perovskita, aquellos que se intercambian fácilmente con sus estados reducidos y oxidados en ciclos redox, poseen características más importantes para reacciones de oxidación parcial y combustión del metano, mientras que aquellos que muestran mayor dificultad para interconvertirse por reacciones redox, prueban tener mayor aplicación en la producción de gas de síntesis vía reformado.

Esto permite explicar a priori, la superioridad de los catalizadores basados en perovskitas LaNiO_3 en la reacción de reformado con CO_2 , sobre sus similares LaFeO_3 y LaCoO_3 , a su vez, también explica la ventaja de estos últimos y otras perovskitas parcialmente sustituidas con estroncio (Sr), como catalizadores de combustión^{143 - 149}.

142. TPR-TPO: Temperatura programada de reducción – Temperatura programada de oxidación

143. HAYAKAWA et al. Op. cit., p. 307 – 317

144. CHOUDHARY et. al. Op. cit., p. 17

145. ISLAM, M. S. ; CHERRY, M. and WINCH, L. J. Defect chemistry of LaBO_3 (B = Al, Mn or Co) perovskite-type oxides. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, (1996) p. 479 – 482

146. LAGO et al. Op. cit., p. 13

147. LISI, L. et al. Perovskite-type oxides II: Redox properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and methane catalytic combustion. J. Solid State Chem. 148, (1999) p. 176 – 183

148. KIRCHEROVA et al. Op. cit., p. 24

149. MARTINEZ ORTEGA, F. et al. Methane catalytic combustion on La-based perovskite catalysts, Competes Rendus de l' Academie des Sciences – Series IIC – Chemistry Vol. 4, No. 1 (2001) p. 49 – 55

1.3 PRINCIPIOS ORIENTADORES DE LA INVESTIGACION

Con base en una abundante y positiva evidencia, de que el catalizador Ni/La₂O₃ obtenido a partir de un precursor sólido de tipo perovskita LaNiO₃, puede conducir hacia el desarrollo de catalizadores que permitan la evolución de la reacción de reformado de metano con CO₂ a nivel industrial, se procedió a profundizar en el conocimiento de las características que le atribuyen a este material, una especial resistencia a la formación de coque y por ende, la capacidad de hacer posible la obtención de gas de síntesis de composición H₂/CO = 1, a partir de una alimentación equimolar de reactivos.

Con el objeto de estudiar el comportamiento de este catalizador y avanzar en el estudio y comprensión de las transformaciones que sufre a nivel de la superficie durante la reacción y correlacionarlas con su comportamiento catalítico, se procedió a evaluar su actividad y selectividad, mediante la utilización de la técnica de alimentación de pequeños pulsos de reactivos (reacción por pulsos)¹⁵⁰⁻¹⁵⁷.

150. WANG, Ye and OTSUKA, Kiyoshi. Catalytic oxidation of methane to methanol with H₂-O₂ gas mixture at atmospheric pressure. J. of Catal. 155 (1995) p. 256-267

151. YONG LU et al. Op. cit., p. 12

152. SCHUURMAN, Y. et al. Unraveling mechanistic features for the methane reforming by carbon dioxide over different metals and supports by TAP experiments. Catal. Today 46, (1998) p. 185 - 192

153. S.- TANG; LIN, J.; TAN, K. L. Pulse-MS studies on CH₄/CD₄ isotope effect in the partial oxidation of methane to syngas over Pt/a-Al₂O₃. Catal. Letters 55, (1998) p. 83 - 86

154. OSAKI et al. Op. cit., p. 21

155. JONG SANG CHANG et al. Op. cit., p. 21

156. ZHONG-WEN LIU et al. Pulse study on the partial oxidation of methane over Ni/θ-Al₂O₃. J. Mol. Catal. A: Chemical 189, (2002) p. 283 - 293

157. MULLER, C. A. et al. Role of lattice oxygen in the combustion of methane over PdO/ZrO₂; combined pulse TG/DTA and MS study with ¹⁸O - Labeled catalysts. J. Phys. Chem. 100, (1996) p. 20006 - 20014

Con este procedimiento se propuso recopilar la mayor información de un catalizador activo, durante un período largo de reacción, aislando el estudio de las propiedades catalíticas, de toda situación favorable a una rápida desactivación del catalizador por deposición de carbono, como puede esperarse de una metodología de ensayos catalíticos bajo alimentación continua de reactivos¹⁵⁸⁻¹⁵⁹. Adicionalmente, con la técnica de reacción por pulsos, se hace posible estimar de mejor forma los efectos individuales y combinados de los reactivos sobre la actividad de los catalizadores.

En resumen y con base en lo expuesto previamente, la primera etapa de la investigación estuvo orientada al estudio de los cambios de fase del catalizador obtenido a partir de la perovskita LaNiO_3 , durante la reacción de reformado de metano con CO_2 y al estudio del tamaño de partícula y la dispersión de las especies activas resultantes de dicha transformación, con el objeto de tener una mejor comprensión de las propiedades catalíticas de este material.

Como fase final de la presente investigación, se diseñó un programa complementario de experimentos catalíticos en régimen de alimentación continua de reactivos y caracterización de sólidos por difracción de rayos X (DRX) y termogravimetría (TGA), con el objeto de profundizar en el conocimiento de los mecanismos de formación – inhibición de carbono en los catalizadores óxido mixto La – Ni, obtenidos a partir de la estructura perovskita LaNiO_3 y explorar su viabilidad como catalizadores comerciales de reformado.

158. PROVENDIER et al. Op. cit., p. 27

159. RUCKESNSTEIN et al. Op. cit., p. 16

2. ENSAYOS CATALITICOS EN REGIMEN TRANSITORIO – REACCIONES POR PULSOS: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE LOS OXIDOS MIXTOS Ni – La

2.1 TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1.1 Preparación de catalizadores. El sólido precursor de tipo perovskita fue preparado por el llamado método de autocombustión o de explosión, de una mezcla de nitratos metálicos y de glicina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), compuesto que se utiliza como componente inflamable promotor de la ignición¹⁶⁰⁻¹⁶⁵.

En este método se procede en primer lugar a preparar una solución de glicina y de nitratos de níquel y lantano, empleando la mínima cantidad de agua posible, conservando una relación molar 1:1 entre los iones NO_3^- y NH_2^- . Como paso siguiente, la solución es envejecida a temperatura constante (aprox. 90 °C) evitando llegar a ebullición y manteniendo agitación suave, hasta que el volumen de agua disminuye y se estima que se ha alcanzado una concentración 1 M de níquel.

160. PECHINI, R. US Patent No. 3330697, July 1967

161. PEDERSON, L.R; CHICK, R. and EXARHOS, G. J. US Patent No. 5114702, May 1992

162. MARTINEZ ORTEGA, F. et al. Op. cit., 29

163. SEGADAES, A. M. Non-stoichiometric $\text{La}_{(1-x)}\text{NiO}_{(3-d)}$ perovskites produced by combustion synthesis. J. Mater. Science. 9-10, (1999) p. 2505 – 2510

164. DE PAOLI, A. and BARRESI, A. A. Deep oxidation kinetics of trieline over LaFeO_3 perovskite catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 40, (2001) p. 1460 – 1464

165. FERNANDES, J. D. G et al. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via the Pechini method. Materials Letters 53, (2002) p. 122 – 125

Enseguida, la temperatura de la solución concentrada se aumenta súbitamente ($> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), con el fin de acelerar la evaporación del agua remanente, hasta que la solución se transforma en un gel vítreo de color verde. En este momento, el gel se calienta hasta alcanzar una temperatura entre 200 a 250 $^{\circ}\text{C}$ donde llega al punto de auto-ignición.

Todo el procedimiento de preparación del gel y el paso de auto-combustión, deben efectuarse en un vaso de precipitado de un litro de capacidad, puesto sobre una placa de calentamiento. El objeto de utilizar un recipiente de esta capacidad, es garantizar un calentamiento homogéneo antes y durante la auto-combustión, gracias a la gran superficie de transferencia de calor que proporciona el fondo del vaso.

El resultado de la auto-combustión del gel, es un polvo fino y oscuro, casi negro, que en difracción de rayos X, se manifiesta como una mezcla de óxidos simples de níquel y lantano de pobre cristalinidad (Figura 6). En consecuencia, para lograr la estructura perovskita (LaNiO_3) y eliminar cenizas, se debe realizar un tratamiento térmico de calcinación a temperatura programada, con un incremento de temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y flujo constante de aire ($200\text{ ml}/\text{min}$), hasta alcanzar una temperatura constante de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, o de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se mantiene durante 4 horas. Tanto los sólidos calcinados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, como los calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, fueron probados como catalizadores en los ensayos de reacción por pulsos.

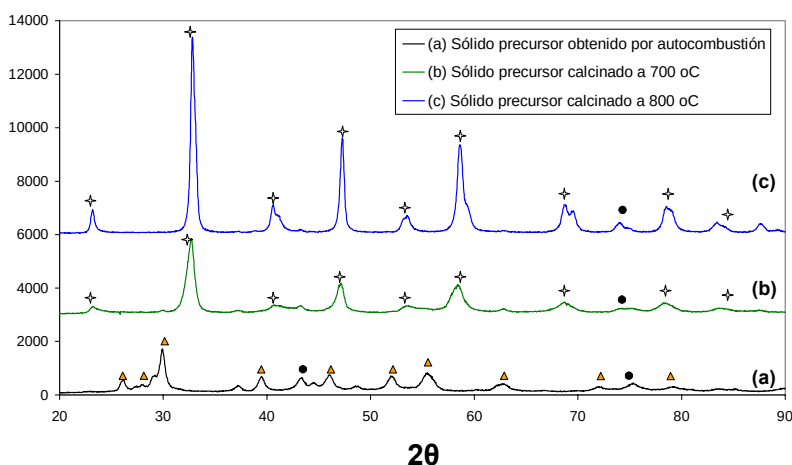


Figura 6. DRX de perovskitas LaNiO₃ preparadas por auto-combustión antes y después de calcinación

▲ La₂O₃; ● NiO; ✦ LaNiO₃

2.1.2 Montaje de reacción. El reactor utilizado para realizar las reacciones de reformado enviando pulsos de metano y CO₂, fue un tubo de cuarzo con forma de “U” de 8 mm de diámetro interior, emplazado dentro de un horno tubular calentado por resistencia eléctrica, según el esquema que se presenta en la Figura 7.

Los reactivos gaseosos (CO₂ + CH₄) son mezclados y diluidos en un flujo constante de un gas inerte (15 ml/min de He), operando como gas de arrastre para llevarlos al lecho catalítico. El análisis de los productos se efectuó con la ayuda de un espectrómetro de masas (QMS)¹⁶⁶, conectado en línea a la salida del reactor por un capilar caliente, que se mantiene a una temperatura cercana a los 200 °C. El límite de detección que brinda el QMS es de 0.04 mmol, para la intensidad de la señal de trabajo lograda, lo cual corresponde a menos del 1% detectado.

166. QMS: Quadrupole Mass Spectrometer

Las pruebas de reactividad catalítica bajo la técnica de pulsos de reacción, se efectuaron a presión cercana a la atmosférica (< 3.0 psig en el lecho catalítico) y en el intervalo de temperatura entre 700 y 800 °C. La temperatura del reactor fue seguida permanentemente, con la ayuda de una termocupla ubicada a nivel del lecho catalítico.

En todos los experimentos se trabajó con una masa de catalizador de 0.05 a 0.06 gramos. En la parte inferior del lecho catalítico siempre se dispuso de lana de cuarzo para soportar el catalizador y evitar su arrastre, debido a que se trata de un polvo negro muy fino de pobre consistencia. Igualmente, siempre se colocó lana de cuarzo arriba del lecho catalítico, con el fin de mejorar el mezclado de los gases reactivos, antes de entrar en contacto con el catalizador y evitar el retroceso de polvillo de catalizador en el reactor.

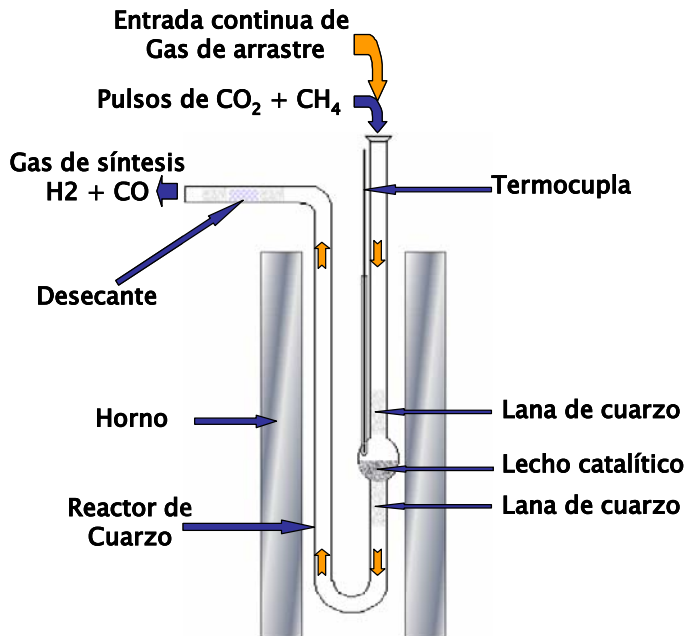


Figura 7. Esquema del reactor utilizado en las reacciones por pulsos de metano y CO_2

2.1.3 Descripción de las pruebas catalíticas

2.1.3.1 Degasificación. Antes de cada ensayo catalítico, el catalizador era barrido haciendo pasar una corriente de gas inerte (argón), al mismo tiempo que se sometía a una elevación de temperatura de 10 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta los 600 °C, temperatura en la cual se mantenía por tiempo de 60 min. Luego se dejaba enfriar hasta la temperatura ambiente del laboratorio. Este procedimiento se conoce como degasificación y es necesario para liberar la superficie del catalizador, de moléculas gaseosas y vapor de agua presentes en la atmósfera, que pueden haber sido absorbidas durante su preparación y posterior manipulación y que seguramente interferirían con los sitios activos del catalizador, afectando la actividad catalítica.

2.1.3.2 Pretratamiento de reducción. Luego de la degasificación, el catalizador era reducido mediante la inyección regular de pulsos de hidrógeno (1 pulso cada 2 min), incrementando progresivamente la temperatura a 5 °C/min hasta alcanzar los 780 °C. El consumo de hidrógeno para cada pulso, fue seguido por un detector de conductividad térmica (catarómetro) acoplado a un aparato de registro. Esta forma de medir el consumo de hidrógeno en función de la temperatura durante el tratamiento de reducción, permite la obtención del espectro de reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador¹⁶⁷⁻¹⁶⁹.

167. LAGO et al. Op. cit., p. 13

168. VALDERRAMA, G. et al. Reformación seca de metano sobre óxidos tipo perovskita. En: Memorias del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre 2002, Isla Margarita, Venezuela, p. 227 – 232

169. DELANNAY, F. Characterization of Heterogeneous Catalysts. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1984

Como se muestra en la Figura 7, a la salida del reactor se dispuso siempre un agente secante, para evitar el paso de agua que se desorbe durante la etapa de degasificación y que de pasar podría haber averiado el detector de conductividad térmica.

2.1.3.3 Aplicación de la técnica de reacción por pulsos. Después del tratamiento de reducción, las líneas de alimentación de reactivos y el reactor eran purgados, haciendo pasar durante una hora un gas inerte (helio o nitrógeno). Simultáneamente el reactor se dejaba enfriar hasta regresar a la temperatura ambiente.

Para efectuar cada ensayo catalítico, siempre se inició con el ajuste de los flujos de gases reactivos (CH_4 y CO_2), con el fin de garantizar que la alimentación era efectivamente estequiométrica ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$).

Con la ayuda de un válvula de muestreo, una pequeña cantidad o pulso de mezcla de reactivos ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$), se inyectaba periódicamente (1 pulso/8 min.) en una corriente continua de gas de arrastre (helio), que se hacía circular de forma continua a través del lecho catalítico; cada pulso con un contenido de 12.6 mmol de reactivos. Al mismo tiempo la temperatura del horno se aumentaba $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar una temperatura fija escogida en el intervalo entre 700 y $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Todos los experimentos catalíticos se extendieron durante períodos de 12 a 18 horas, sin que los catalizadores a base de perovskita de níquel-lantano mostraran pérdida significativa de su actividad.

La Figura 8 muestra el esquema general, del montaje experimental utilizado, para efectuar estudios de reacciones en fase gaseosa por la técnica de pulsos y reducción a temperatura programada.

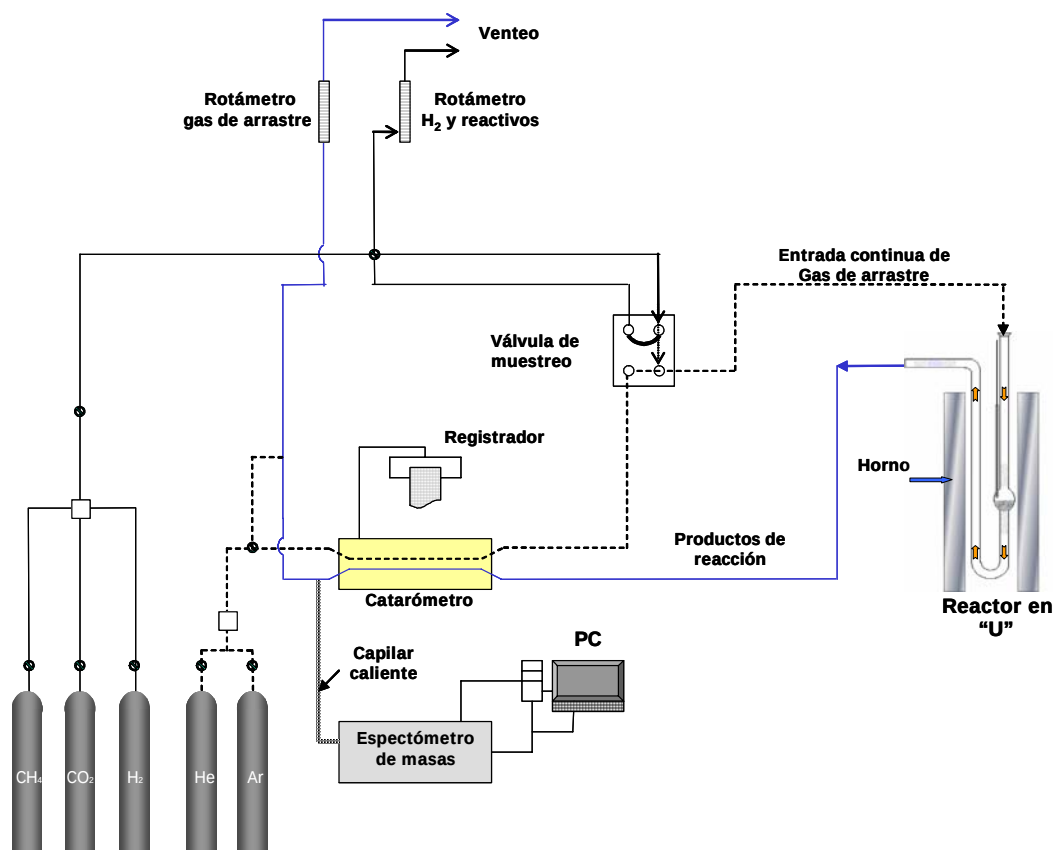


Figura 8. Montaje utilizado para TPR y para reacciones por pulsos en fase gaseosa

2.1.4 Identificación de los productos de reacción. Como se indicó anteriormente, el seguimiento de la reacción y la identificación de productos fueron llevados a cabo por la técnica de espectrometría de masas. La Figura 9 corresponde al espectro de masa característico, de una reacción efectuada por la técnica de pulsos. Como se puede apreciar con esta técnica es posible identificar pulso a pulso y en tiempo real, las especies químicas presentes en la mezcla gaseosa a la salida del reactor.

En la Figura 10 se muestra la ampliación de dos regiones del espectro mostrado en la Figura 9. La primera ampliación corresponde a un pulso inicial donde la temperatura es baja y no hay reacción. La segunda corresponde a una zona de pulsos a una temperatura cercana a los 700 °C, donde se comienza a desarrollar la reacción entre el CH₄ y el CO₂. Al comparar ambas regiones, es evidente la disminución de la talla de los picos correspondientes a los reactivos, en la segunda ampliación con respecto a la primera, metano (rojo) y CO₂ (verde), así como, el crecimiento de los picos correspondientes a los productos, hidrógeno (azul) y CO (violeta).

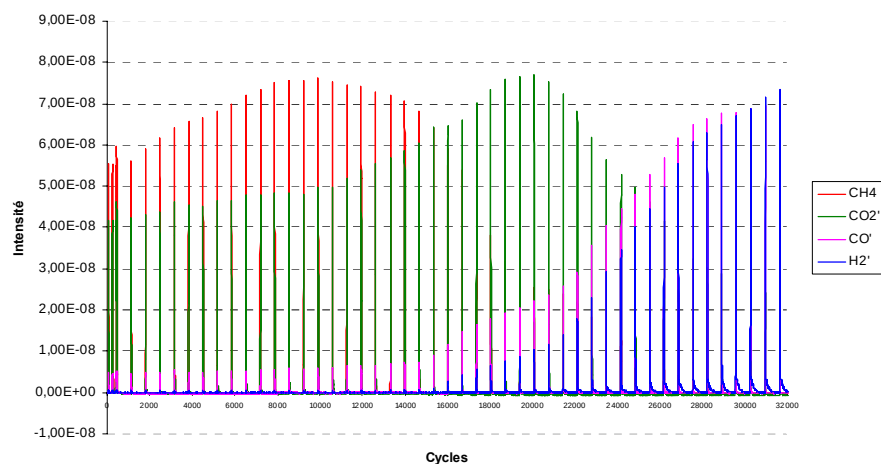


Figura 9. Seguimiento de una reacción de reformado por pulsos mediante QMS

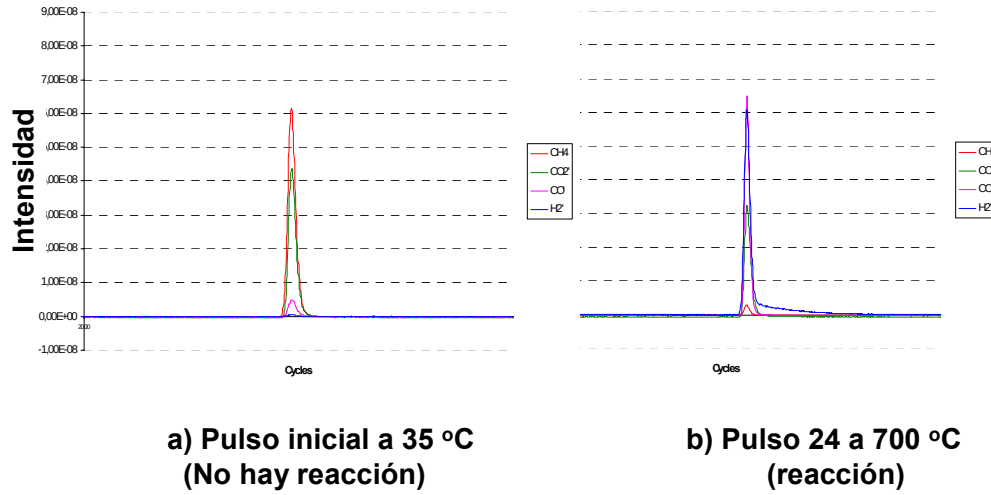


Figura 10. Comparación de pulsos a la salida del reactor: a) al inicio de un test catalítico – no hay reacción y b) zona donde comienza la reacción de reformado ($T \approx 700\text{ °C}$)

2.1.5 Expresiones del comportamiento catalítico. La conversión de metano, la conversión de CO_2 , la selectividad hacia CO e H_2 y la relación molar de productos H_2/CO , son las cantidades que han sido escogidas para expresar el avance y la selectividad logrados, en los experimentos realizados por la técnica de reacción por pulsos. Dichas cantidades están definidas por las siguientes ecuaciones:

$$(a) \quad X_{\text{CH}_4} = \frac{N_{i\text{CH}_4} - N_{\text{CH}_4}}{N_{i\text{CH}_4}} = \frac{F_{\text{CH}_4} \Delta A_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4} A_{\theta\text{CH}_4}} = \frac{\Delta A_{\text{CH}_4}}{A_{\theta\text{CH}_4}}$$

$$(b) \quad X_{\text{CO}_2} = \frac{N_{i\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}}{N_{i\text{CO}_2}} = \frac{F_{\text{CO}_2} \Delta A_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2} A_{\theta\text{CO}_2}} = \frac{\Delta A_{\text{CO}_2}}{A_{\theta\text{CO}_2}}$$

$$(c) \quad S_{\text{CO}} = \frac{N_{\text{PCO}}}{\Delta N_{\text{CH}_4} + \Delta N_{\text{CO}_2}} = \frac{F_{\text{CO}} A_{\text{CO}}}{F_{\text{CH}_4} \Delta A_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2} \Delta A_{\text{CO}_2}}$$

$$(d) \quad S_{H_2} = \frac{N_{PH_2}}{2 * \Delta N_{CH_4}} = \frac{F_{H_2} A_{H_2}}{2 * F_{CH_4} \Delta A_{CH_4}}$$

$$(e) \quad \frac{H_2}{CO} = \frac{N_{PH_2}}{N_{PCO}} = \frac{F_{H_2} A_{H_2}}{F_{CO} A_{CO}}$$

Estas ecuaciones son función del número de moles de cada componente de la mezcla gaseosa a la salida del reactor. El número de moles de cada componente presente en los gases de reacción, se relaciona con el área de los picos respectivos de cada especie identificada por QMS, utilizando un factor de respuesta (F_{CH_4} , F_{CO_2} , F_{CO} , F_{H_2}) determinado por un procedimiento de calibración directo. La nomenclatura correspondiente a las ecuaciones **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** y **(e)**, es la siguiente:

A_{0CH_4}, A_{0CO_2}	: Area de los picos de referencia del CH_4 y CO_2
A_{CO}, A_{H_2}	: Area de los picos de CO e H_2 después de reacción
ΔA_{CH_4}	: Area del pico de CH_4 después de reacción – Area del pico de referencia del CH_4
ΔA_{CO_2}	: Area del pico de CO_2 después de reacción – Area del pico de referencia del CO_2
$F_{CH_4}, F_{CO_2}, F_{CO}, F_{H_2}$	: Factores de respuesta del CH_4 , CO_2 , CO e H_2 (mol/unidad de área)
N_{iCH_4}, N_{iCO_2}	: Moles de CH_4 y de CO_2 alimentados en cada pulso.
N_{CH_4}, N_{CO_2}	: Moles de CH_4 y de CO_2 detectados en cada pulso a la salida del reactor
N_{PCO}, N_{PH_2}	: Moles de CO e H_2 detectados por pulso a la salida del reactor

S_{CO}, S_{H_2} : Selectividad a CO y selectividad a H_2

X_{CH_4}, X_{CO_2} : Conversión de CH_4 y CO_2

H_2/CO : Relación molar de productos

2.1.6 Caracterización de catalizadores. Los catalizadores utilizados en los experimentos de reacciones por pulsos, fueron caracterizados antes y después de reacción mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica.

La primera técnica se utilizó para estudiar las transformaciones de los sólidos por efecto de las condiciones de reacción y los pretratamientos de calcinación y reducción, mientras que la microscopia, además de brindar información adicional al respecto, se propuso como una técnica adecuada para estudiar la morfología de los catalizadores y la dispersión de las especies metálicas en la superficie, aclarando que por tratarse de catalizadores másicos, al hablar de dispersión, se hace referencia a la disponibilidad de partículas metálicas de tamaño pequeño, capaces de proveer una mayor superficie accesible para los reactivos.

Las imágenes microscópicas fueron obtenidas por las técnicas de transmisión (TEM: Transmission Electron Microscopy), barrido electrónico por transmisión (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) y una combinación de las técnicas de barrido electrónico (STEM) y de emisión dispersiva de rayos X (EDX: Energy dispersive X-ray emission), con el objeto de visualizar la ubicación de las partículas de níquel en el catalizador, en función de la temperatura de reacción.

En la técnica EDX, la muestra se expone a un rayo incidente de energía fija, que produce la excitación de los electrones internos de los átomos de un elemento determinado. Los átomos excitados tienden a regresar a su estado de energía fundamental y para ello emiten fotones X, que son recogidos por una microsonda que barre punto a punto la superficie de la muestra. Como resultado se obtiene una imagen particular denominada « cartografía », constituida de puntos de contraste que indican la localización precisa del elemento estudiado, como se puede apreciar más adelante en la sección 2.3.3. El dominio de energía característico utilizado para excitar y localizar los elementos níquel y lantano, es de 7.30 a 7.70 y de 4.51 a 4.81 keV, respectivamente¹⁷⁰⁻¹⁷¹.

Adicionalmente, se ha utilizado la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR), con el fin de obtener información complementaria sobre las propiedades óxido-reductoras de los catalizadores y de su composición.

2.2 MEDICION DE LA REACTIVIDAD CATALITICA

2.2.1 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión y la selectividad. La Figura 11 muestra el consumo de reactivos con respecto a la temperatura y el número de pulsos de reactivos alimentados, sobre dos muestras de perovskita LaNiO_3 , una calcinada a 700 °C y otra a 800 °C. Antes de iniciar los ensayos catalíticos, cada muestra fue sometida a un pretratamiento de reducción idéntico: TPR con hidrógeno diluido en flujo de

170. DELANNAY. Op. cit., p. 37

171. IMELIK, B. et VÉDRINE, J. Les techniques physiques d'étude des catalyseurs. Éditions Technip - IRC, Paris, 1988

argón (30 ml/min), con un incremento de temperatura de 4 °C/min. hasta los 780 °C, como se explicó anteriormente.

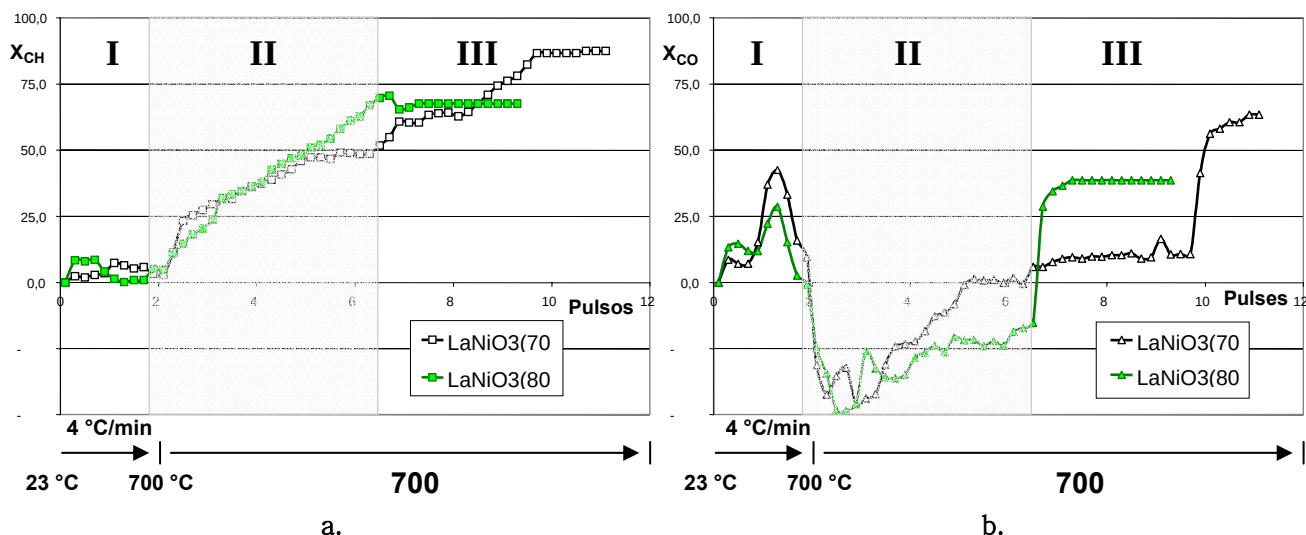


Figura 11. Conversión de reactivos sobre dos catalizadores LaNiO₃ calcinados a 700 °C y 800 °C (CH₄/CO₂ = 1): a. X_{CH₄}; b. X_{CO₂}

De acuerdo a la figura anterior, la reacción tiene una evolución particular en función del número de pulsos inyectados sobre el catalizador, que puede ser entendida en tres fases (I, II, III) claramente diferenciadas.

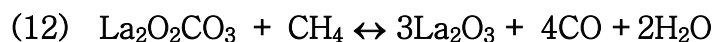
Al principio hay una fase de inducción I, (pulsos 0 a 2 y temperatura entre 350 y 680 °C) caracterizado por un consumo inicial aparente de CO₂, que puede ser explicado por la adsorción física del CO₂ sobre la superficie del catalizador o por la formación de una especie superficial del tipo oxicarbonato de lantano (La₂O₂CO₃)¹⁷², según la reacción:



172. ZHANG et al. Op. cit., p. 26

Adicionalmente existe un pequeño consumo de metano, que puede ser explicado por una débil reacción de craqueo, pero dada su mínima extensión, también parece tratarse de la reducción de algunos sitios que no fueron completamente reducidos durante el TPR.

En la llamada fase II de la reacción (pulsos 20 a 50 y temperatura 700 °C), la conversión de CO₂ se hace negativa. Este hecho se debe posiblemente a una liberación de CO₂ por la descomposición parcial de la fase La₂O₂CO₃, la cual puede ser ocasionada por la inversión de la reacción (11) o por la acción reductora del metano según la reacción (12):



Aunque el consumo de metano, también es posible por una reacción de craqueo más importante que en la fase I.

En la fase III (pulso 50 – 60 y siguientes), la conversión de metano y de CO₂ aumenta rápidamente y se estabiliza, lo cual hace suponer que el catalizador ha evolucionado finalmente hacia la fase activa para realizar el reformado del metano con CO₂, ya que los únicos productos de reacción detectados son el hidrógeno y el monóxido de carbono.

La Figura 11 también permite ver que el catalizador calcinado a 700 °C, LaNiO₃(700), logra una conversión mayor que su homólogo calcinado a 800 °C, LaNiO₃(800), a pesar de que necesita un mayor número de pulsos de inducción antes de alcanzar la fase III. La conversión del metano es superior a la del CO₂ con ambos catalizadores. La Figura 12 permite constatar que el catalizador a base de perovskita La-Ni, favorece substancialmente la reacción

de reformado seco, por cuanto la relación H_2/CO es de 0.9, un valor muy cercano de la relación ideal de 1.0. El catalizador $LaNiO_3(800)$ favorece una relación H_2/CO ligeramente superior al catalizador $LaNiO_3(700)$.

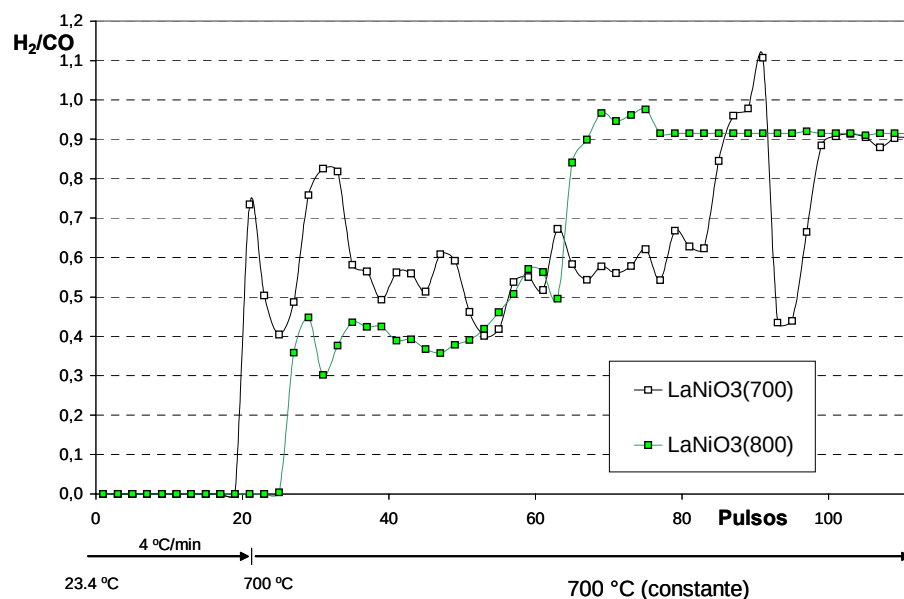
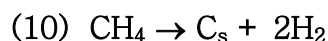


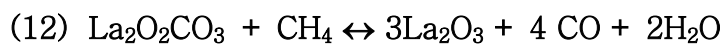
Figura 12. Relación molar H_2/CO obtenida en test de reacción por pulsos sobre dos catalizadores $LaNiO_3$ preparados a diferente temperatura de calcinación (Relación de reactivos $CH_4/CO_2 = 1$)

En la anterior figura, también es posible corroborar con base en las relaciones H_2/CO obtenidas en la parte intermedia de la reacción (fase II), que se encuentran en un valor intermedio (0.3 – 0.8), y que el mecanismo preferencial de reacción en la etapa previa al reformado estable, involucra de forma preferencial las reacciones (10) y (12). Esta observación permite verificar resultados experimentales obtenidos en otras investigaciones¹⁷³⁻¹⁷⁴.



173. LACOMBE et al. Op. cit., p. 26

174. LE VAN et al. Op. cit., p. 26



2.2.2 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión y la selectividad.

La Figura 13, muestra la conversión del metano (triángulos) y del CO_2 (cuadrados), en reacciones por pulsos estabilizadas a 700°C (datos en blanco y negro) y a 800°C (datos en rojo), utilizando el catalizador $\text{LaNiO}_3(700)$ como material de partida. Aquí se observa un consumo casi total de los reactivos, cuando la temperatura de reacción es de 800°C y ligeramente inferior cuando la reacción se efectúa a 700°C . También es posible verificar un período de inducción más corto y una estabilización más temprana en la reacción a 800°C .

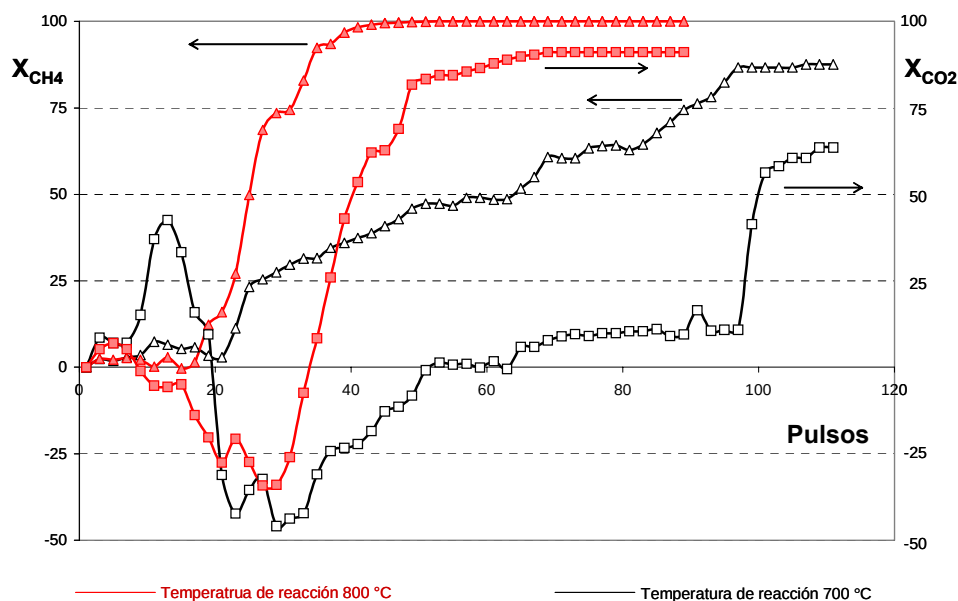


Figura 13. Conversión de reactivos en dos reacciones por pulsos estabilizadas a dos temperaturas diferentes, sobre $\text{LaNiO}_3(700)$ reducido (relación de reactivos $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$)

Por su parte la Figura 14, muestra como es posible realizar la reacción de reformado de metano con CO_2 , a una temperatura tan baja como 700°C , sin que se provoque una pérdida mayor de selectividad en la obtención de gas de

síntesis equimolar. En efecto, la relación molar de productos H_2/CO es muy cercana a uno, para las reacciones estabilizadas a 700 y 800 °C.

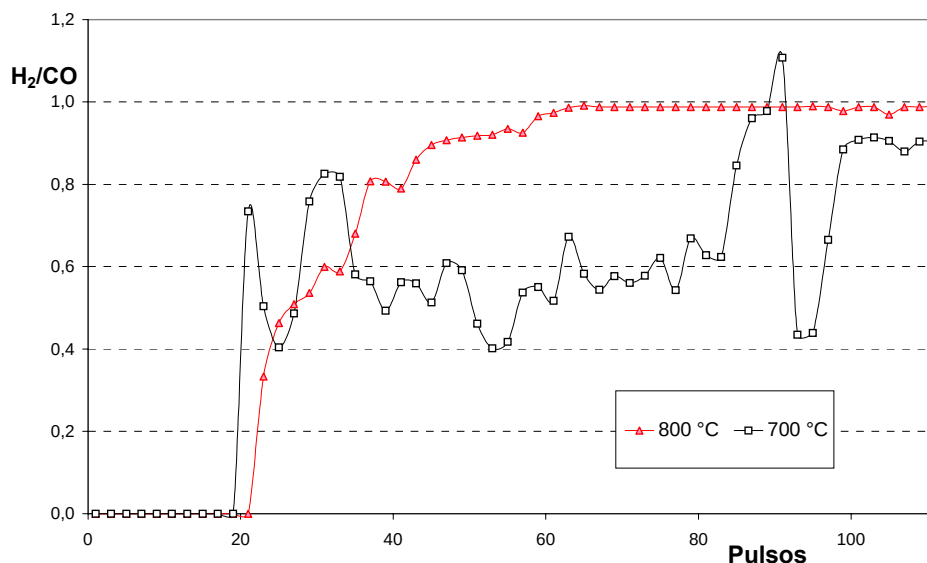


Figura 14. Relación molar H_2/CO obtenida sobre $LaNiO_3(700)$ reducido, en dos ensayos de reacción por pulsos a dos temperaturas diferentes (Relación de reactivos $CH_4/CO_2 = 1$)

2.2.3 Ensayos catalíticos sobre perovskita $LaNiO_3$ no reducida. El reformado del metano con CO_2 sobre una perovskita $LaNiO_3$ no reducida fue estudiado en una reacción por pulsos estabilizada a 800 °C, haciendo pasar pulsos equimolares de reactivos. En este caso la observación más importante es que hay un período de inducción antes de que la reacción propiamente dicha de inicio. Este período corresponde a la reducción de la perovskita por el metano.

La Tabla 2 resume los resultados de las principales pruebas catalíticas y muestra claramente, que el número de pulsos necesarios para que la reacción de reformado se estabilice, depende de la temperatura de reacción y del pretratamiento de reducción. El catalizador $LaNiO_3(700)$ reducido y expuesto

a una temperatura de reacción de 800 °C, fue el que requirió menos pulsos previos a la estabilización de la reacción. Por el contrario, el catalizador no reducido LaNiO₃(800), fue el que mayor número de pulsos requirió.

En general no hay una diferencia significativa entre los valores de selectividad, conversión y relación de productos, entre los catalizadores previamente reducidos y los catalizadores reducidos in-situ.

Tabla 2. Resultados obtenidos en los test catalíticos por pulsos de reacción

Catalizador	T. reacción (°C)	Pulso donde estabiliza el reformado	S _{CO}	S _{H2}	X _{CO2}	X _{CH4}	H ₂ /CO
LaNiO ₃ (700) Serie I y III	800	61 – 69	80 – 83.5	74 – 76	90 – 91.2	99 – 99.9	0.94 – 0.98
LaNiO ₃ (700) Serie I	750	81	83.3	75.0	87.8	98.9	0.93
LaNiO ₃ (700) Serie I	700	100	83.7	68	69.5	87.5	0.88 – 0.91
LaNiO ₃ (800) Serie I	700	73	78.4	53.2	38.6	67.6	0.92
LaNiO ₃ (800) No reducido – Serie III	800	> 125	77.3	74.1	65.4	71.0	0.91

Evidencia complementaria sobre la activación del metano por la perovskita no reducida, se obtuvo mediante un experimento, en el que solo se hicieron pasar pulsos de metano y la temperatura de reacción fue de 800 °C. Los resultados principales de esta prueba se consignan en la Figura 15 y en la Tabla 3.

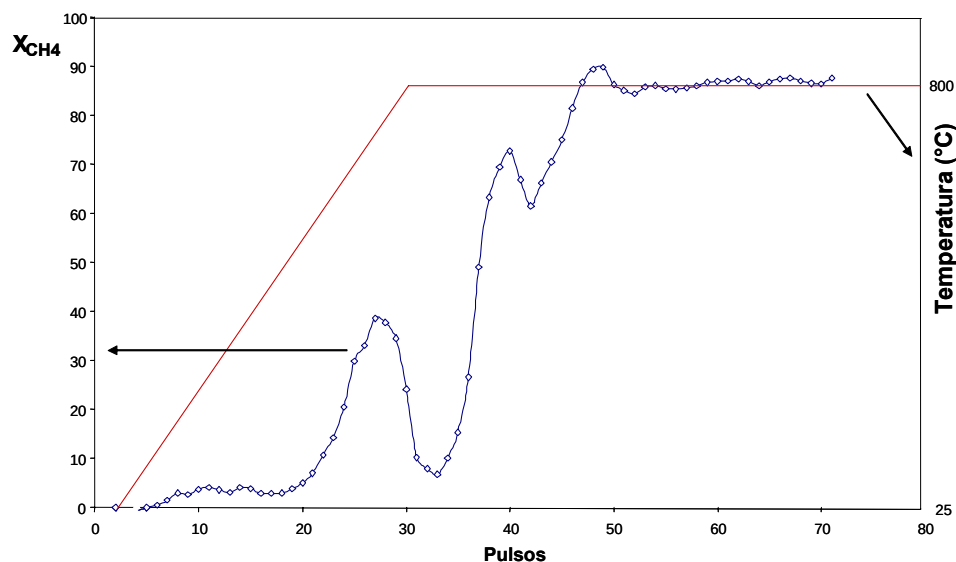


Figura 15. Pulsos de metano sobre un catalizador $\text{LaNiO}_3(800)$ no reducido

Tabla 3. Seguimiento de la activación del metano sobre $\text{LaNiO}_3(800)$ no reducido

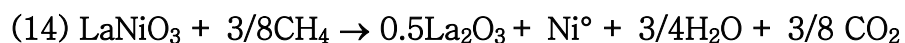
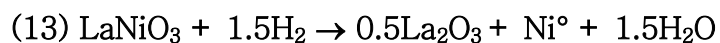
Intervalo de pulsos	Reacción predominante	Distribución porcentual de productos gaseosos			H_2/CO
		% CO_2	% CO	% H_2	
13 – 31	Oxidación total del metano (1)	89 – 91	5 – 7	–	–
32 – 39	Reformado al vapor (2)	5.2 – 6.5	20.1 – 22.2	68.1 – 72.2	3– 3.6
40 – 70	Craqueo del metano (10)	0 – 1	7.9 – 8.8	89.8 – 91.3	4 – 5

La activación del metano procede inicialmente por su oxidación inicial en CO_2 y H_2O , promovida seguramente por las especies de oxígeno suministradas por la estructura perovskita. En esta etapa el único producto gaseoso detectable en cantidad apreciable es CO_2 y su duración es corta debido al agotamiento del oxígeno disponible a nivel de la superficie, precisamente por la reducción completa de la fase perovskita y termina sobre el pulso 31.

La segunda fase de la activación del metano, se caracteriza por una duración aún más corta que la primera (pulsos 32 a 39), donde compiten las reacciones de craqueo del metano y de reformado al vapor, esta última reacción promovida por el níquel reducido, evidentemente disponible a este nivel de la reacción y que se hace posible por la presencia de agua absorbida, que se ha formado durante la etapa inicial de oxidación del metano. Aquí, el producto mayoritario es el hidrógeno y la relación H_2/CO cercana a 3, parece indicar que el reformado al vapor es la reacción predominante. La corta duración de esta etapa se explica por la limitada disponibilidad de agua.

Finalmente se llega a una etapa final, caracterizada por un drástico decaimiento de la concentración de CO en los productos, en contraste con un gran aumento de la de H_2 a una misma conversión de metano, solo explicable por la prevalencia de la reacción de craqueo del metano.

Como se ha mencionado anteriormente, de forma paralela a la fase inicial de la activación del metano, se produce la reducción de la superficie del catalizador, por efecto de alguna de las siguientes reacciones generales (13) y (14):



2.2.4 Verificación del balance de carbono. Los resultados obtenidos en las pruebas de reacción enviando pulsos equimolares de metano y CO_2 , indican que el catalizador a base de perovskita LaNiO_3 muestra una alta estabilidad y al parecer una resistencia particular a la formación de coque, además de una

selectividad casi óptima para la producción de gas de síntesis de relación $H_2/CO = 1$.

Para confirmar estos resultados, se realizaron experimentos especiales para comprobar o descartar la formación de depósitos de carbono a nivel de la superficie de los catalizadores.

Sobre muestras de las series de catalizador $LaNiO_3(700)$ y $LaNiO_3(800)$ que mostraron mayor actividad, se hicieron pasar 150 pulsos equimolares de CH_4-CO_2 , bajo condiciones de reacción (700 - 800 °C), verificándose el mismo comportamiento y rendimiento de reacción, que en los ensayos catalíticos.

Luego de inyectar los 150 pulsos de reactivos, se hizo pasar helio de forma continua durante 1 hora, con el fin de purgar las líneas y la zona de reacción. Simultáneamente, la temperatura a nivel del lecho catalítico se hizo descender hasta 500 °C. Luego se procedió a inyectar pulsos de hidrógeno cada 2 minutos durante 6 horas, usando helio como gas de arrastre, al mismo tiempo que la temperatura fue mantenida a 500 °C.

El objetivo era el de detectar la formación de coque de forma indirecta, ya que si durante la reacción de reformado se había formado coque, este debía reaccionar con el hidrógeno por debajo de los 620 °C (Figura 16), para dar lugar a la producción de metano fácilmente detectable por QMS, a través de la reacción de metanación (15):



Este experimento fue repetido 4 veces, luego de dos ensayos catalíticos a 700 °C y dos a 750 y 800 °C, sin que se haya detectado formación alguna de metano.

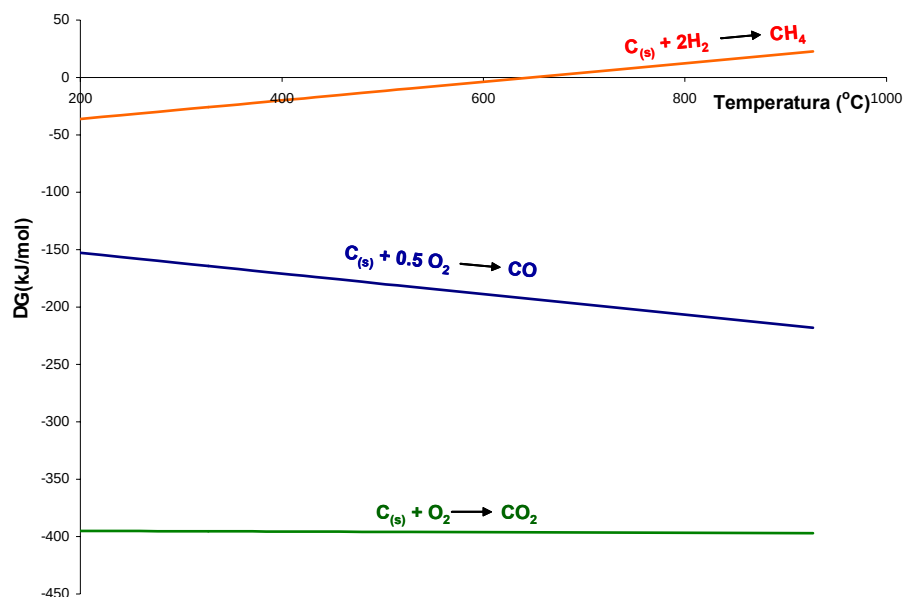
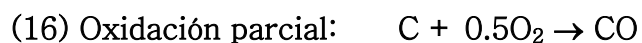


Figura 16. Energía libre de Gibbs de las reacciones utilizadas en la determinación de coque

Para descartar cualquier error experimental, se diseñó un segundo grupo de experimentos, en los que se procedió de la misma forma que en el caso anterior, es decir, realizando una purga con flujo constante de helio y un enfriamiento hasta 500 °C; pero en lugar de enviar pulsos de hidrógeno, se inyectaron pulsos de O_2 , con el fin de estimular la oxidación parcial (16) o la combustión del carbono (17), que se hubiera depositado durante la reacción.



En estos experimentos, la temperatura se aumentó desde los 500 °C hasta los 750 °C a 4 °C/min, es decir, de forma similar a un experimento de temperatura programada de oxidación (TPO). La introducción de los pulsos de oxígeno, mostró que los primeros pulsos fueron consumidos completamente, para reoxidar la superficie del catalizador, pero rápidamente el pulso de oxígeno fue completamente detectado junto con trazas de CO, en una concentración muy baja para ser cuantificada.

En resumen, se realizaron cuatro repeticiones, enviado un total de 180 pulsos de oxígeno en cada caso y en ninguna se logró detectar la formación significativa de CO o CO₂, lo que aporta una prueba muy concluyente, sobre la resistencia del catalizador a base de LaNiO₃ a la formación de carbono operando en régimen transitorio. También es necesario aclarar que los catalizadores usados en estas pruebas especiales, no fueron utilizados en pruebas de caracterización.

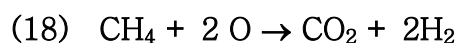
2.2.5 Discusión preliminar sobre el esquema de reacción. Puede establecerse de forma general que los catalizadores a base de perovskita LaNiO₃, reducida con hidrógeno antes de la reacción o in-situ durante la reacción por la activación del metano, son selectivos a la reacción de reformado del metano con CO₂ y dan lugar a una relación H₂/CO cercana a uno (0.9 – 0.98).

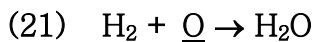
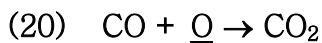
La contribución de la reacción de craqueo (10) no debe ser considerada en principio y es menos importante cuando la reacción se realiza a 800 °C, porque se trata de una ruta de producción de hidrógeno sin formación paralela de CO, que además conduce a la formación de coque (C_s), no observada en este estudio.

Otra de las posibles reacciones paralelas que se descarta del esquema de reacción inicial es la RWGS (8), porque sugiere un consumo de CO₂ mayor que el de metano, lo que no está en desacuerdo con los resultados experimentales. Por el contrario, la reacción de formación de carbono por mecanismo Boudouard (9), no debe descartarse a priori, así solamente ocurra en una pequeña proporción, debido a que ella puede explicar la conversión ligeramente superior del metano con respecto a la del CO₂, en todas las reacciones efectuadas.

Si bien a nivel experimental no pudo detectarse una deposición de coque, debe señalarse que el balance de carbono tuvo un ajuste promedio para cada una de las pruebas realizadas, del 5 al 10% de pérdida, valor que se encuentra en el margen de error aceptado para reacciones en fase gas y en el intervalo de error aceptado para el método de análisis utilizado. Esto quiere decir que en ningún caso, debe esperarse una acumulación de coque superior a 8 o 9 mmol en la superficie del catalizador.

Un segundo argumento para explicar la mayor conversión del metano que la del CO₂ durante las reacciones de reformado, es que la reducción de la superficie del óxido tipo perovskita, no fue completa durante el pretratamiento de reducción o existe una migración de oxígeno de la estructura perovskita no expuesta hacia la superficie, que tiene la capacidad de promover las siguientes reacciones:





Mientras las reacciones (18) y (19) tienden a aumentar la relación H_2/CO , las reacciones (20) y (21), tienden a disminuirlo y en conjunto podrían explicar el mayor consumo de metano y la relación de productos cercana a la unidad.

En este punto se puede decir que la técnica de estudio de la reacción utilizada (pulsos), permite esbozar algunas explicaciones preliminares sobre el funcionamiento de los catalizadores, pero no es contundente para establecer una aseveración definitiva, la cual requiere necesariamente de un análisis detallado de los resultados provenientes de la caracterización de los catalizadores, como se presenta en la sección 2.3.

Igualmente es necesario acotar que si bien la técnica de reacción por pulsos, arroja interesantes resultados respecto a la composición del gas de síntesis obtenido, la cual es muy cercana a uno y respecto a una baja formación de carbono, también debe indicarse que solo mediante la realización de experimentos de reacción bajo alimentación continua de reactivos, se puede garantizar la fiabilidad de estos resultados y demostrar la estabilidad de los catalizadores, en condiciones de trabajo similares a las de una aplicación industrial. Las pruebas de reacción en continuo y los resultados obtenidos son el objeto del capítulo 3.

2.3 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Los cambios de fase y de tamaño de partícula que sufren los catalizadores de tipo perovskita, durante los tratamientos de calcinación y reducción, pero especialmente durante la reacción, han sido estudiados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), temperatura de reducción programada (TPR), microscopía electrónica y medida de la superficie específica BET. La información recopilada al aplicar las diferentes técnicas de caracterización, fue correlacionada con los resultados de comportamiento catalítico en reacciones por pulsos, tratados en la sección precedente.

2.3.1 Caracterización de los catalizadores por DRX. La comparación de los espectros DRX de muestras de perovskita LaNiO_3 , tomados antes y después de eventos de calcinación, reducción y reacción, permite comprender las transformaciones físicas sufridas por el sólido inicial durante las pruebas de reactividad catalítica.

El tratamiento de calcinación del precursor obtenido por autocombustión (Figura 17a), conduce a la formación de un sólido con estructura tipo perovskita (Figuras 17b y 17c), pero la muestra calcinada a 800°C (Figura 17c) presenta picos de difracción mejor definidos que las de la muestra calcinada a 700°C (Figura 17b), es decir, que la muestra calcinada a mayor temperatura tiene una mayor cristalinidad y una estructura perovskita más definida. Los diagramas DRX después de reacción, de catalizadores calcinados y previamente reducidos, indican claramente la desaparición de la fase perovskita. En los catalizadores luego de reacción a 800°C (Figuras 17e y 17g), las únicas fases encontradas son níquel metálico (Ni^0) y óxido de lantano

(La_2O_3), mientras que en los catalizadores utilizados en reacciones a 700 °C (Figuras 17d et 17f), predominan las fases (Ni°) y espinela (La_2NiO_4), aunque se pueden observar picos residuales de la fase perovskita inicial, a pesar del tratamiento de reducción previo al que se han sometido los sólidos.

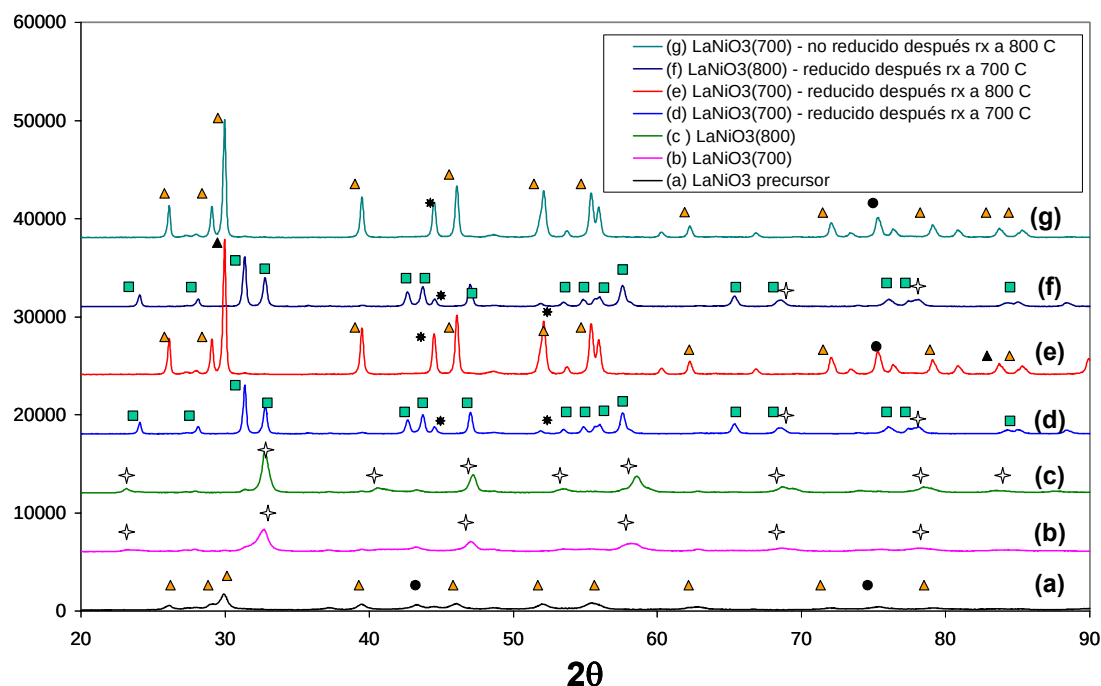


Figura 17. DRX des muestras de LaNiO_3 antes y después de reacción

▲ La_2O_3 ; ● NiO ; ☆ LaNiO_3 ; * Ni ; ■ La_2NiO_4

Una comparación entre los diagramas DRX de dos muestras de catalizador después de reacción a 800°C, una de un catalizador previamente reducido (Figura 17f) y otra de un catalizador que no lo ha sido (Figura 17e), confirma que la reducción de la fase perovskita puede ocurrir in-situ, en las condiciones de reacción, gracias al efecto reductor del metano, como se explicó en la sección 2.2.3.

2.3.2 Caracterización de los catalizadores por TPR y BET. La Figura 18 corresponde a los perfiles TPR de muestras de LaNiO_3 calcinadas a 700 y 800 °C. En el sólido calcinado a 700 °C, se observan tres picos de reducción, el pico más importante es el pico que alcanza una temperatura máxima de 630 °C. El pico de máxima temperatura del catalizador $\text{LaNiO}_3(700)$, parece dividirse en dos picos, cuando el material de partida se somete a una temperatura de calcinación mayor y se obtiene el catalizador $\text{LaNiO}_3(800)$. Por el contrario, los picos que aparecen a baja temperatura en el sólido $\text{LaNiO}_3(700)$, tienden a agruparse en uno solo en el catalizador $\text{LaNiO}_3(800)$.

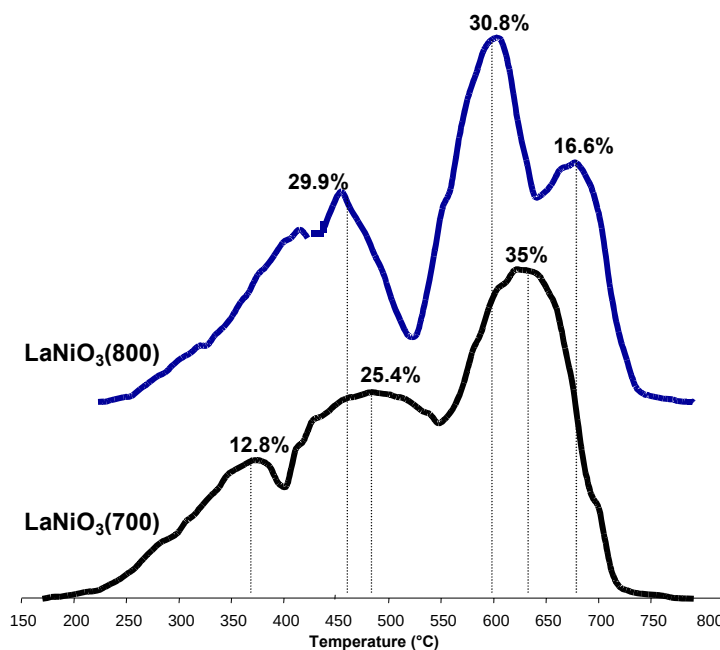
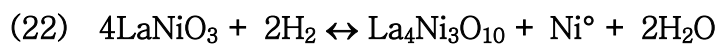
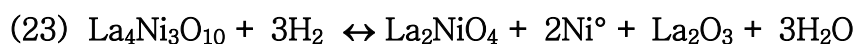


Figura 18. Perfiles TPR de la perovskita LaNiO_3 obtenida a dos temperaturas de calcinación diferentes: $\text{LaNiO}_3(700)$ y $\text{LaNiO}_3(800)$

El conjunto de información suministrada por los análisis de DRX y los perfiles TPR de la perovskita $\text{LaNiO}_3(800)$, sugieren que alrededor de los 500°C se cumple un primer paso de reducción, según la reacción (22):



Una segunda etapa de reducción ocurre entre los 600 y 650 °C, correspondiente a la formación de la fase espinela, por la reacción (23). Esta observación está en completo acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX, que muestra que la espinela es la fase mayoritaria en los catalizadores después de reacción a 700 °C.



Finalmente, entre 680 y 750 °C el catalizador se reduce completamente en níquel metálico (Ni°) y óxido de lantano (La_2O_3), según la reacción (24), como era previsible por los análisis de DRX de los catalizadores que trabajaron a temperaturas de reacción mayores de 700 °C:

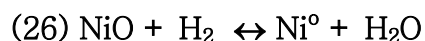


Esto quiere decir que en condiciones de reacción a 800 °C, el catalizador se encuentra bajo la forma de $\text{Ni}^\circ/\text{La}_2\text{O}_3$, pero a 700 °C debería producirse una reoxidación de la superficie del catalizador para dar paso a la formación de la espinela La_2NiO_4 , por efecto del CO_2 según la reacción (25):



La aparición de picos de reducción a más baja temperatura en la perovskita $\text{LaNiO}_3(700)$ respecto a su similar $\text{LaNiO}_3(800)$, es comprensible si se tiene en cuenta que la perovskita calcinada a 700 °C, tiene una menor cristalinidad que la calcinada a 800 °C y es probable que parte del níquel se encuentre en

la forma de óxido (NiO), cuya reducción ocurre a baja temperatura (300 – 500 °C), según la reacción (26):



En los experimentos de TPR, el consumo de hidrógeno fue ligeramente inferior al esperado, particularmente sobre el segundo pico. Es probable que por efecto del pretratamiento de degasificación o en la preparación, se produzcan deficiencias de oxígeno en el material de partida, haciendo que la fórmula inicial de la perovskita realmente sea LaNiO_{3-x} , como ha sido sugerido en otros trabajos¹⁷³.

En otro orden de ideas y refiriéndose a la Tabla 4, donde se reporta la superficie BET de dos muestras de perovskita LaNiO_3 calcinadas a 700 y 800 °C, antes y después del tratamiento de reducción, se nota que hay una pérdida de superficie específica del 9 al 11 % por efecto del tratamiento de reducción y que la perovskita que mostró mayor actividad, es decir la calcinada a 700 °C, es la que dispone de una mayor superficie específica.

Tabla 4. Superficie BET de muestras de perovskita LaNiO_3

Catalizador	S_{BET} (m ² /g.catalizador)	
	Antes de reducción	Después de reducción con H ₂
$\text{LaNiO}_3(700)$	10.9	9.7
$\text{LaNiO}_3(800)$	6.3	6.0

173. WACHOWSKI, L.; ZIELINSKI, S. and BUREWICZ, A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 106, (1981) p. 217 – 225

2.3.3 Caracterización por microscopía electrónica. La Figura 19 es una imagen STEM, de una muestra de $\text{LaNiO}_3(800)$ antes de reacción, donde solo es visible una fase homogénea que corresponde a la perovskita (LaNiO_3). En contraste la Figura 20, es una imagen de TEM tomada a un catalizador luego de reacción a 700°C . Aquí se aprecia que el sólido ha sufrido una modificación en su superficie, en la que ahora se encuentran partículas de níquel metálico (Ni^0) de un tamaño promedio de 70 a 80 nm. Estas partículas se diferencian muy bien de una fase mayoritaria Ni-La, que de acuerdo a las previsiones de DRX y TPR, debe corresponder a la fase espinela (La_2NiO_4).

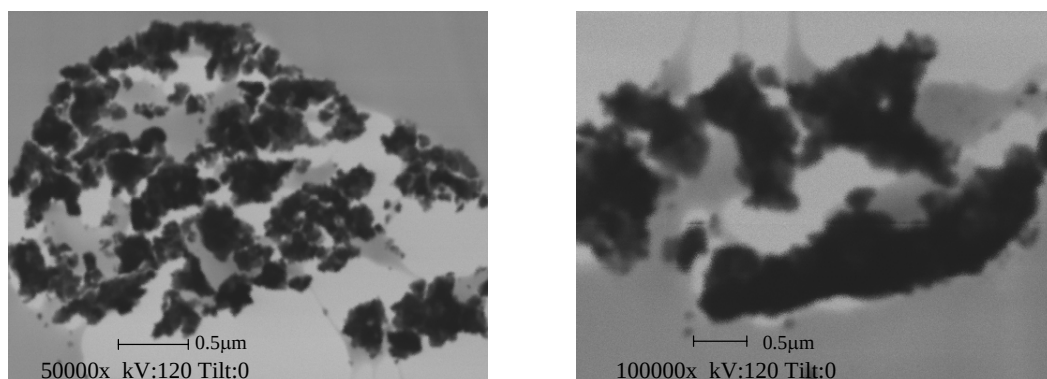


Figura 19. Micrografías STEM de $\text{LaNiO}_3(800)$ antes de reacción

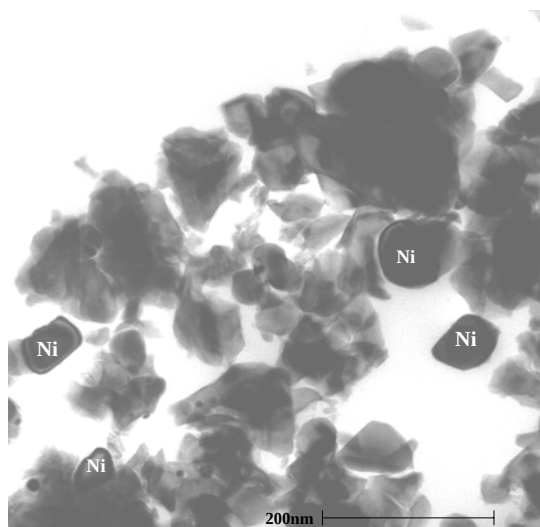


Figura 20. Micrografía TEM de LaNiO₃ (800) después de reacción a 700 °C

Por su parte las cartografías logradas por la combinación de las técnicas STEM y EDX, muestran como en el catalizador luego de reacción a 700 °C, el níquel comparte mayoritariamente el mismo entorno que el lantano, es decir que se encuentran necesariamente asociados formando un complejo, que debe tratarse de la fase espinela (La₂NiO₄) y donde solo son identificables algunas partículas aisladas de níquel metálico Ni⁰ (ver Figuras 21b y 21c)

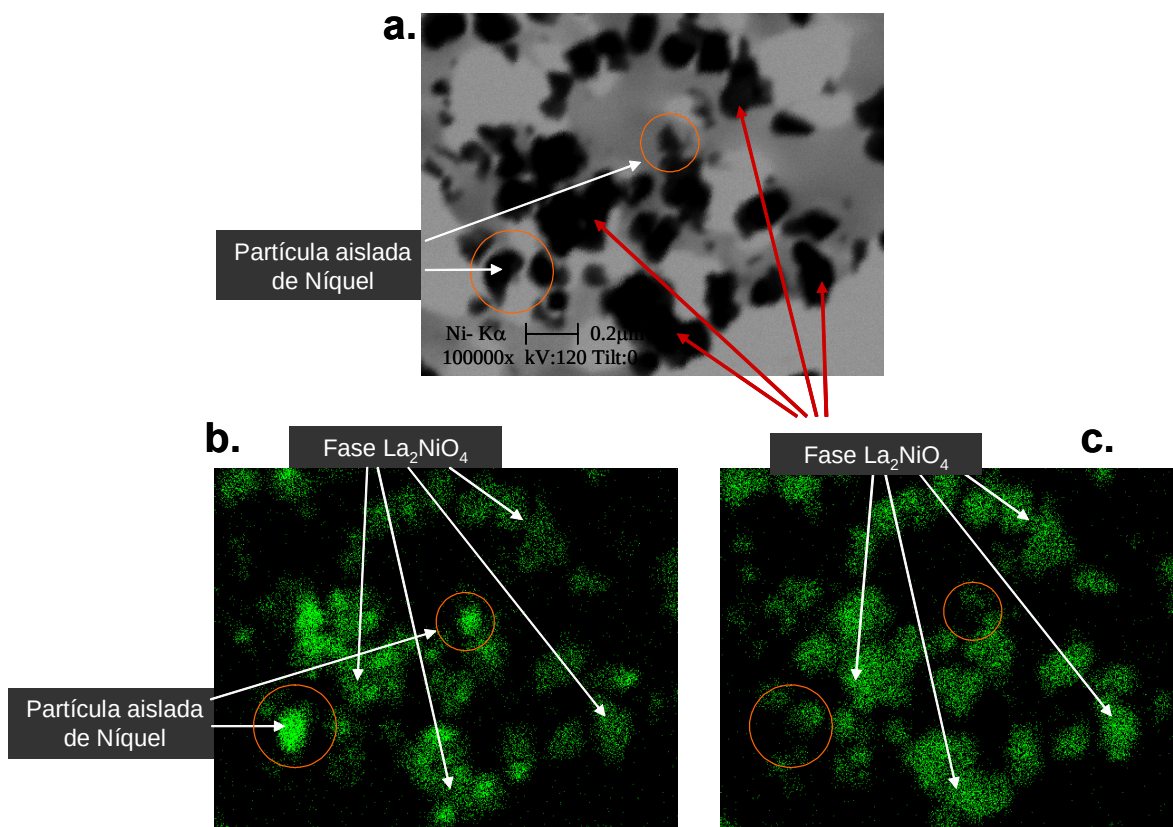


Figura 21. Micrografías de LaNiO₃(800) después de reacción a 700°C:
a. Imagen STEM – b. Cartografía del níquel – c. Cartografía del lantano

En la muestra luego de reacción a 800 °C, el níquel está completamente aislado del lantano y se encuentra bajo la forma de partículas metálicas claramente diferenciables. Así por ejemplo, al comparar la región encerrada por círculos en las Figuras 22b y 22c, las manchas luminosas observadas en 22b que identifican la presencia del níquel, no se encuentran en 22c. Además una comparación de las Figuras 21 y 22, deja claro que las partículas de níquel son mucho más numerosas en el catalizador luego de reacción a 800 °C que en el catalizador luego de reacción a 700 °C.

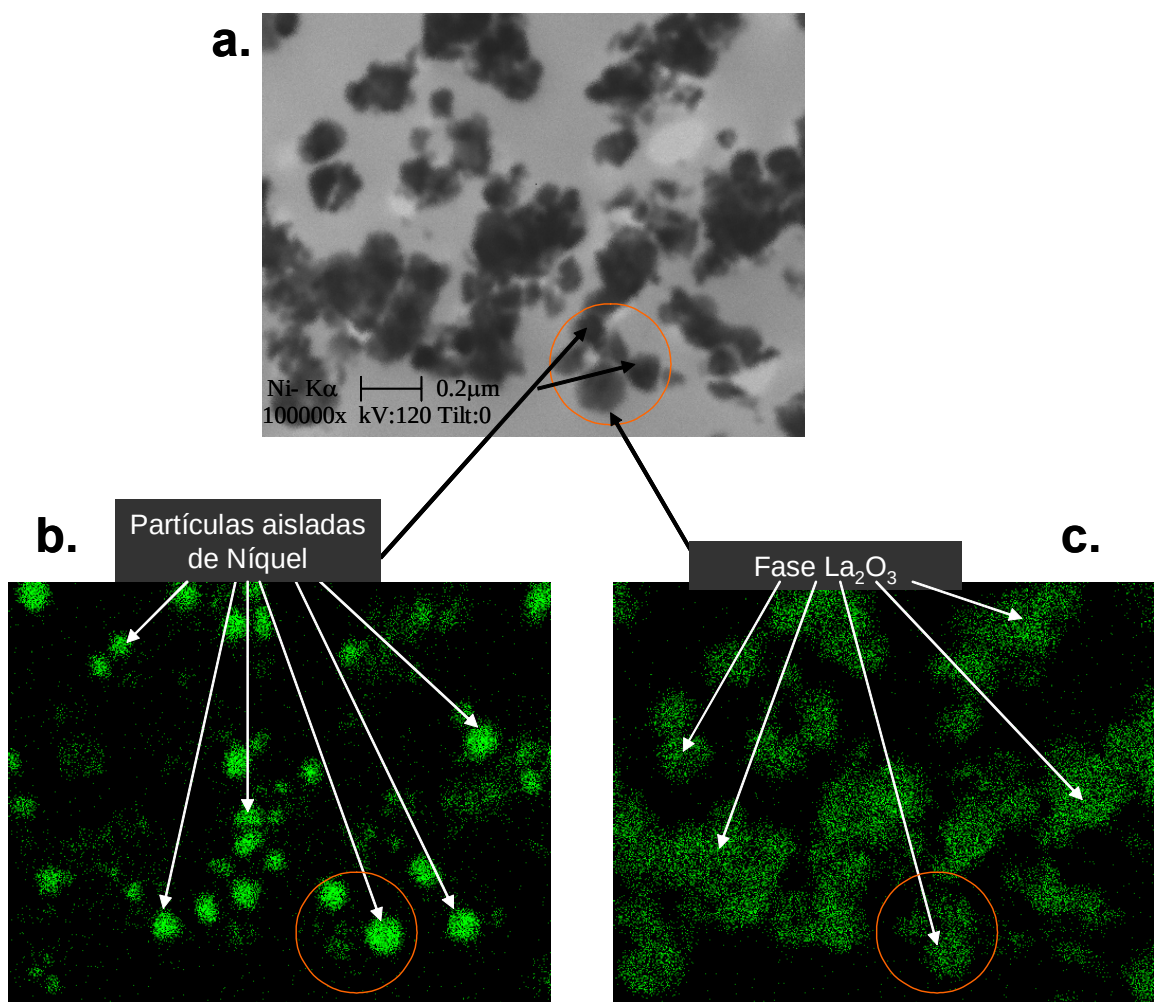


Figura 22. Micrografías de $\text{LaNiO}_3(800)$ después de reacción a 800°C :
a. Imagen STEM – b. Cartografía del níquel – c. Cartografía del lantano

En resumen, en la muestra de catalizador que ha sido probado en reacción a 800°C , se produjo la modificación completa de la fase perovskita LaNiO_3 , por el efecto reductor del metano. En consecuencia el catalizador se encuentra bajo la forma de $\text{Ni}^\circ/\text{La}_2\text{O}_3$, estado en el cual es capaz de favorecer la producción de gas de síntesis con una composición equimolar. Por su parte, en el catalizador que ha funcionado a 700°C , se observa que la fase espinela La_2NiO_4 , ha sido reconstituida en gran proporción, porque a esta temperatura se favorece la reacción (25).

Teniendo en cuenta la cantidad de partículas de níquel metálico (Ni^0) detectadas en las micrografías y más aún el tamaño promedio de las mismas (≈ 80 nm), es difícil establecer una conclusión definitiva sobre un posible efecto positivo del tamaño sobre la inhibición de la formación de depósitos de carbono (coque), puesto que el tamaño de partícula encontrado es del mismo orden de magnitud al hallado sobre catalizadores soportados^{176 - 182}.

176. BARTHOLOMEW, C.H. and SORENSEN, W. L. Sintering kinetics of silica- and alumina-supported nickel in hydrogen atmosphere. J. of Catal. 81, p. 131 - 141

177. CHOUDHARY et al. Op. cit., p. 17

178. WU et al. Op. cit., p. 27

179. LYUBOVSKY et al. Op. cit., p. 23

180. ZHENG XU et al. Op. cit., p. 22

181. TOMISHIGE et al. Op. cit., p. 16

182. YAN LIU et al. Studies on the stability of a $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$ catalysts for syngas production by CO_2 reforming of methane. Catal. Letters 85, (2003) p. 101 - 107

3. CARACTERIZACION POR TGA Y DRX DE CATALIZADORES PROBADOS EN REACCIONES CON ALIMENTACION CONTINUA DE REACTIVOS

3.1 GENERALIDADES

Como fue establecido en la primera fase de la investigación, el catalizador La-Ni obtenido a partir de perovskita LaNiO_3 sintetizada por autocombustión, se encuentra en su forma activa cuando dicha fase desaparece, dando lugar a una mezcla de níquel metálico (Ni^0) y óxidos mixtos, particularmente la espinela (La_2NiO_4) y el óxido de lantano (La_2O_3).

Con el fin de confirmar la capacidad de éstos catalizadores para evitar la formación significativa de coque, en la reacción de reformado de metano con CO_2 , mostrada en las pruebas de reacción en régimen de pulsos, se ha propuesto esta fase complementaria de la investigación, para tratar de estudiar y cuantificar la deposición de carbono, en reacciones con alimentación continua de reactivos.

3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

En las pruebas catalíticas se utilizó un catatest para reacciones en fase gas, que fue instalado en el CICAT en 1999, como parte de dos proyectos de pregrado en ingeniería química, realizados en la línea de investigación en valorización catalítica del gas natural. Las reacciones modelo que sirvieron

para verificar la confiabilidad del montaje, fueron la oxidación parcial del metano y la hidrogenación selectiva de mezclas CO/CO₂¹⁸³⁻¹⁸⁴.

Este montaje de reacción está equipado con un cromatógrafo de gases en línea modelo HP 6890, para la identificación de los productos de reacción y fue revisado en su totalidad antes de dar inicio a las reacciones de reformado de metano con CO₂, con alimentación continua de reactivos (Figura 23).

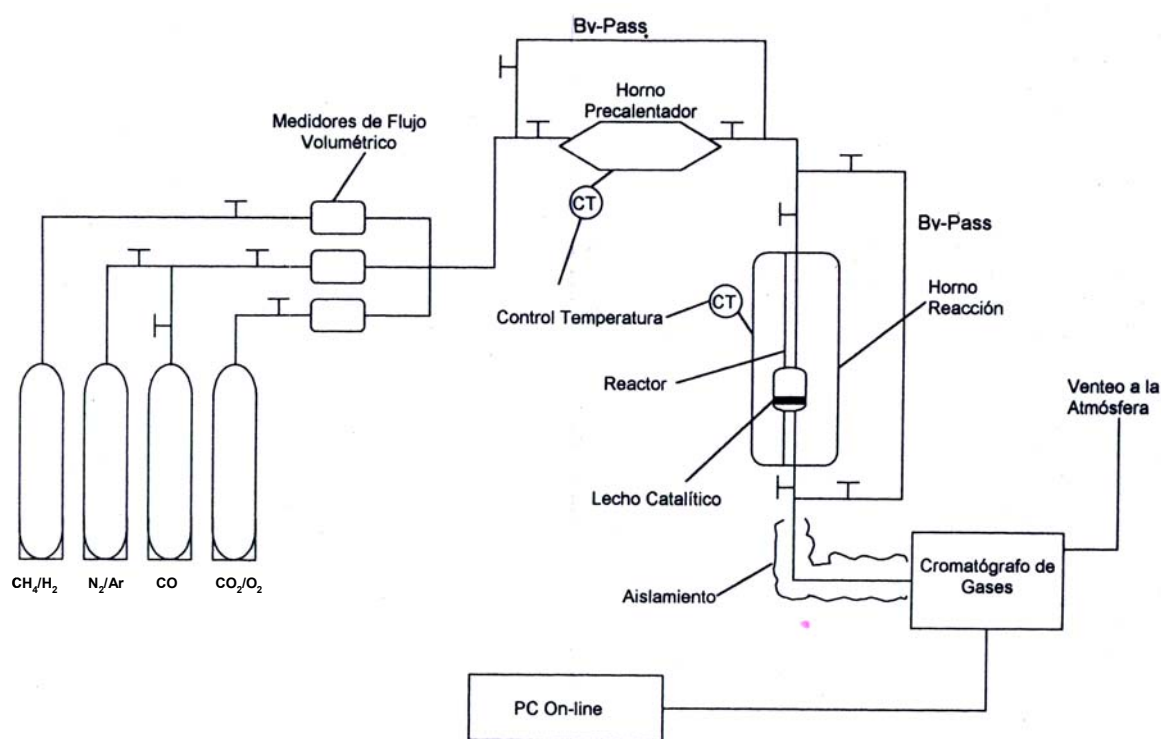


Figura 23. Esquema del montaje de reacción para reacciones en fase gas con alimentación continua de reactivos. (Tomado de Ferreira y Velásquez, 2001)

183. FERREIRA, O. y VELASQUEZ, H. Oxidación parcial del metano hacia gas de síntesis sobre catalizadores Ni – Metal de transición soportados en Al₂O₃ y SiO₂. Tesis de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2001

184. GARCIA, L. F. y MARTINEZ, M. Aplicación del sistema catalítico Cu/ZnO/Al₂O₃ en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂ y CO. Tesis de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2001

En este montaje, se procuró utilizar la mejor combinación entre las columnas cromatográficas y los gases de balance disponibles en el CICAT, HP-19095 Q04 y helio respectivamente, para lograr la mejor separación de las moléculas en C₁ (CH₄, CO₂, y CO), en detrimento de la identificación del hidrógeno, el cual aparece como una señal muy débil y negativa, como consecuencia de la mayor conductividad térmica del hidrógeno que la del gas de balance (He), a la temperatura de trabajo del detector de conductividad térmica (TCD), que es de 250 a 300 °C; aunque esta limitación impide una mejor explotación a nivel cuantitativo, de la información obtenida en los ensayos de reacción.

3.3 PRUEBAS CATALITICAS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Teniendo en cuenta las dificultades mencionadas previamente, con respecto a la imposibilidad de tener una cuantificación más confiable de la conversión de reactivos y formación de productos durante la reacción, el objetivo principal de las pruebas catalíticas, ha sido realizar pruebas de reacción con un consumo uniforme de reactivos, sobre tiempos de reacción de 6 a 12 horas. Esta verificación ha sido posible a través del seguimiento del consumo de reactivos (CH₄ y CO₂), más que de la formación de reactivos, por las dificultades mencionadas en la identificación y cuantificación del hidrógeno.

La Figura 24 permite ver el seguimiento de una reacción de reformado de metano por cromatografía de gases. La señal a., fue tomada al inicio del experimento cuando la temperatura del reactor apenas era de 40 °C, aquí se puede apreciar que solo los picos correspondientes al metano (1.56 min.) y CO₂ (1.77 min) son visibles. La señal b., muestra el inicio de la reacción sobre los 600 °C, mientras que la señal c., muestra una reacción completamente

desarrollada a 700 °C, con un consumo casi total de CH₄ y CO₂, acompañado por el notable crecimiento del pico del CO (1.5 min.). El hidrógeno formado se manifiesta por un pequeño pico que aparece cerca de la base del pico del CO (1.48 min.) y se aprecia en la ampliación de la señal c., hecha en la Figura 24d.

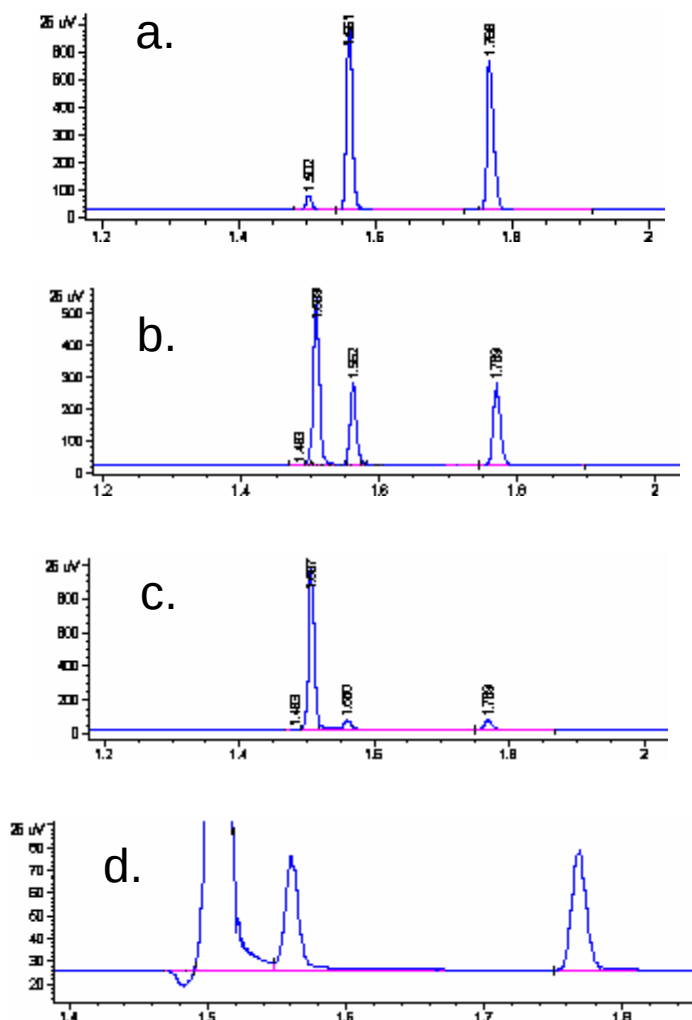


Figura 24. Seguimiento cromatográfico de la reacción de reformado de metano con CO₂ bajo alimentación equimolar de reactivos a 700°C, catalizada por LaNiO₃(700)-Serie C: a. Señal tomada a 40 °C (No hay reacción); b. Señal tomada a 600 °C (inicio de reacción); señal tomada a 700 °C (reacción completamente desarrollada) y d. Ampliación de la señal a 700 °C para observar el pico negativo correspondiente al hidrógeno

3.3.1 Descripción de las pruebas catalíticas. El reactor utilizado fue un tubo recto de cuarzo de 59 cm de longitud y aproximadamente 9 mm de diámetro interior, calentado por un horno tubular de resistencia eléctrica. La zona para ubicación del lecho catalítico fue establecida a 30 cm de la parte superior del reactor y para todos los experimentos se empleó 0.1 g. de catalizador diluido en 0.7 g de cuarzo molido.

En todos los experimentos se trabajó a una presión de 4 a 5 psig en el lecho catalítico y a una temperatura final de 700 °C. Los procedimientos de degasificación, reducción y precalentamiento, fueron realizados de la misma forma que en los experimentos por pulsos.

Los reactivos siempre fueron mezclados y diluidos antes de entrar al reactor, en un flujo constante de helio de 32 ml/min., que fue escogido como gas de balance, mientras que la relación de alimentación CO_2/CH_4 , se mantuvo entre 0.5 y 1.1, variando el flujo de CO_2 entre 0.9 y 2.2 ml/min., y manteniendo el de CH_4 en 2.1 ml/min.

3.3.2 Caracterización de catalizadores. Las muestras de catalizador recuperadas luego de reacción, procurando el menor arrastre posible de lana de cuarzo, fueron sometidas a análisis de rayos X (DRX) y de termogravimetría (TGA).

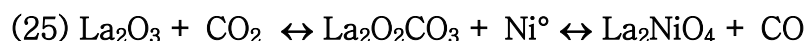
El primer resultado interesante lo proporcionó el análisis del espectro DRX (Figura 25) del catalizador $\text{LaNiO}_3(700)$ -serie C, utilizado en reacción a 700 °C durante 10 horas, bajo alimentación continua de CH_4 y CO_2 , utilizando N_2 como gas de balance. Aquí se logra identificar con claridad la fase

oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), que no había sido posible detectar en los catalizadores usados en los test de reacción por pulsos.

También se logra identificar la fase La_2O_3 , pero los picos del níquel metálico (Ni^0) no alcanzan a ser bien definidos, por efecto de la interferencia ocasionada por la lana de cuarzo (SiO_2), que fue arrastrada inevitablemente, durante el procedimiento de recuperación del catalizador.

El oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), como se mencionó anteriormente, ha sido reportado por varios autores en experimentos llevados a cabo en régimen continuo y se le atribuye en gran medida la capacidad de los catalizadores soportados $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ y de los óxidos mixtos La-Ni para inhibir la formación de coque, durante la reacción de reformado del metano con el CO_2 ¹⁸⁵⁻¹⁸⁷.

La identificación de la fase oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), sugiere que la reacción utilizada para explicar la formación de la fase espinela (25) en los experimentos en estado transitorio, debe pasar por la formación inicial de esta fase como intermedio de reacción y por consiguiente la reacción (25) debería describirse, como una sucesión de reacciones de superficie en equilibrio, de la siguiente manera:



185. LACOMBE et al. Op. cit., p.26

186. LE VAN et al. Op. cit., p. 26

187. ZHANG et al. Op. cit., p. 26

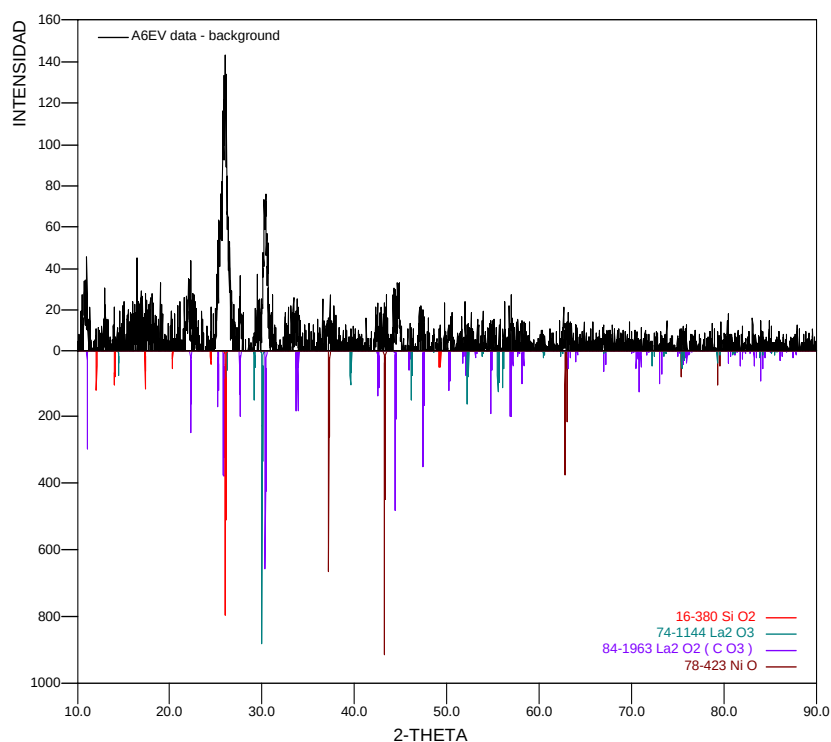


Figura 25. DRX del catalizador LaNiO_3 -serie C usado en la reacción de reformado de metano con CO_2 bajo alimentación continua y equimolar de reactivos a 700°C

El equilibrio de esta transformación, parece verse favorecido hacia la formación de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en condiciones de disponibilidad permanente de reactivos, pero en las reacciones por pulsos su formación y desaparición es tan rápida, que se hace indetectable en los análisis DRX de los catalizadores usados en los ensayos por pulsos.

En cuanto a la determinación de la formación de coque, el objetivo fue establecer de forma aproximada el grado de extensión y significación de este fenómeno, a través de la medición del porcentaje en peso perdido por un catalizador, que luego de haber participado en un ensayo de reacción de reformado en régimen continuo, es sometido a un tratamiento térmico al interior de la celda de una balanza termogravimétrica (TGA).

En este punto, es necesario acotar que la metodología utilizada para realizar los estudios de TGA, no fue la más apropiada, por cuanto la práctica más recomendable y extendida es la realización de reacciones cortas en continuo o por pulsos in-situ en la celda de la termobalanza (TGA reactivo)¹⁸⁸⁻¹⁹⁰; de esta forma es posible medir directamente el porcentaje en peso acumulado durante un período corto de reacción, normalmente asociado a la acumulación de carbono sobre la superficie del catalizador.

De forma complementaria y con el fin de confirmar la formación de carbono (C_s), esta etapa es seguida por un suministro controlado de hidrógeno, oxígeno o CO_2 , para comparar el peso ganado durante la reacción, con la pérdida de peso provocado por la eventual reacción entre el coque (C_s) formado durante la reacción y alguno de estos gases, como se explicó previamente en la sección 2.2.4.

Infortunadamente en este estudio, la celda de la termobalanza disponible (modelo Universal V1 7F Texas Instruments), no era la adecuada para ensayos reactivos in-situ, ni para recibir gases diferentes al nitrógeno, aire y/o oxígeno, por lo que los estudios de TGA fueron realizados tomando muestras de catalizador usado en reacción, que posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico especialmente concebido, para eliminar el mayor número de interferencias que se introducen en el traspaso de catalizador desde el reactor, hacia la celda de la termobalanza.

El método de calentamiento que describe el tratamiento térmico utilizado en

188. OSAKI et al. Op. cit., p. 21

189. JONG-SAN CHANG et al. Op. cit., p. 21

190. MULLER et al. Op. cit., p. 30

los estudios de TGA, se describe en la Figura 26:

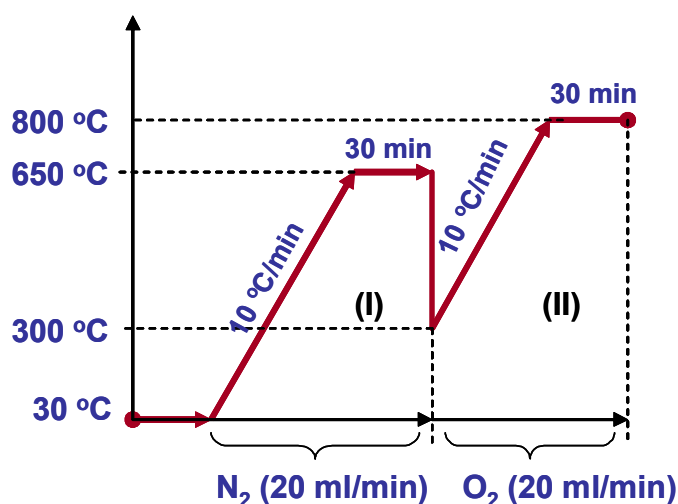


Figura 26. Tratamiento térmico utilizado en los estudios de TGA

Como se observa en la Figura 26, en primera instancia se hace una degasificación de la muestra (I), haciendo pasar 20 ml de nitrógeno/min., a medida que se hace un calentamiento progresivo de 10 °C/min hasta llegar a los 650 °C, con el fin de eliminar todo indicio de humedad y gases absorbidos durante la recuperación del catalizador del reactor y para eliminar todas las trazas de las especies absorbidas (no coque) formadas durante la reacción, que permanecen sobre la superficie del mismo, aún después de la reacción.

Como paso seguido (II), la temperatura al interior de la termobalanza se baja hasta 300 °C y a partir de allí se da inicio a un calentamiento progresivo bajo flujo de oxígeno (20 ml/min.), hasta llegar a los 800 °C, donde se mantiene estable por 30 minutos. Esta segunda etapa de calentamiento, tiene como objetivo favorecer la reacción del carbono eventualmente depositado (C_s), con el oxígeno para formar CO y/o CO_2 y determinar la acumulación de coque de forma indirecta, por la pérdida de peso ocasionado por la formación y evacuación de los gases de combustión.

Los resultados de esta prueba muestran una pérdida muy importante de peso, en la primera fase de calentamiento, es decir, cuando se hace pasar nitrógeno inerte como gas de arrastre, lo cual contrasta con la mínima pérdida de peso ocurrida al hacer pasar el oxígeno en la segunda etapa de calentamiento (Figura 27).

Este resultado aporta evidencia muy importante, que refuerza considerablemente los anteriores indicios, sobre la capacidad inhibitoria de la formación de coque, que muestran los catalizadores tipo óxido mixto La- Ni, obtenidos a partir de un precursor sólido tipo perovskita LaNiO_3 .

Aunque también muestra como en condiciones de alimentación continua de reactivos, se produce una cantidad muy importante de especies intermedias adsorbidas sobre la superficie, que son despojadas durante el calentamiento inicial bajo flujo de nitrógeno (N_2) durante las pruebas de TGA y que seguramente puede tratarse de precursores de coque, que en condiciones de alto flujo de reactivos¹⁹¹⁻¹⁹² o de pobre dispersión de las especies metálicas (Ni^0)¹⁹³⁻¹⁹⁴, pueden llegar a ocasionar desactivación del catalizador e incluso taponamiento del lecho catalítico, si la formación de especies carbonáceas es severa.

191. PROVENDIER et al. Op. cit., p. 27

192. RUCKESNSTEIN et al. Op. cit., p. 16

193-194 TANG et al. Op. cit., p. 19

194. WANG et al. Op. cit., p. 21

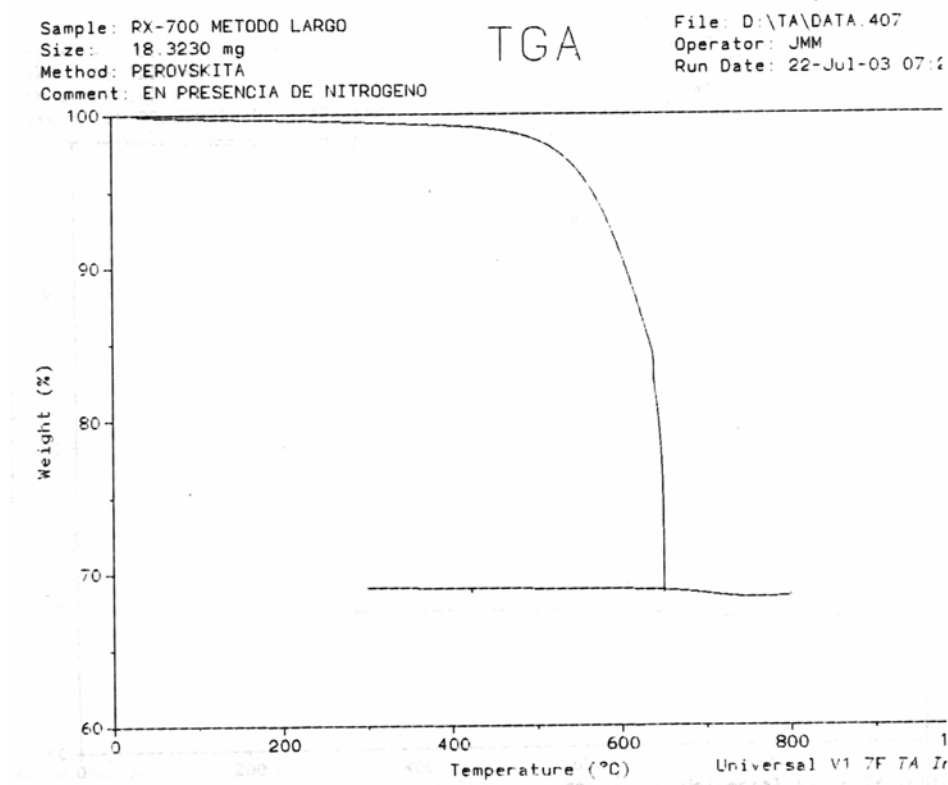


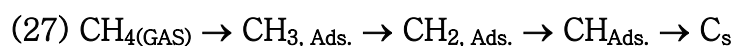
Figura 27. TGA del catalizador LaNiO_3 -serie C recuperado luego de reacción bajo alimentación continua y equimolar de reactivos a 700 °C

En la Figura 27, la pérdida de peso total de la muestra de catalizador es de 31.5%, distribuida de la siguiente forma: un 30% inicial que ocurre durante la degasificación con nitrógeno y un 1.2% que se produce durante la alimentación de oxígeno, este último es la única pérdida de peso atribuible con certitud a la formación de carbono (coque, Cs), lo que equivale a una acumulación promedio de 0.0024 g coque/g catalizador.min de reacción.

La pérdida de peso durante la degasificación es previsible, si se toma en consideración que la manipulación de la muestra después de reacción y su transferencia hacia la termobalanza, son factores propicios para la absorción de humedad del ambiente sobre muestras de tipo óxido, aunque también

puede esperarse que parte de la pérdida en peso, provenga de la desorción de especies metil absorbidas ($\text{CH}_{\text{X, Ads}}$) sobre el níquel metálico disponible a nivel de superficie y de la descomposición térmica de la fase oxicarbonato ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) sobre los 600 °C.

Una de las posibles rutas de activación del metano es el mecanismo de quimisorción disociativa (reacción 27), que aporta una amplia variedad de especies $\text{CH}_{\text{X, Ads}}$, que pueden permanecer adheridas de forma estable en la superficie del catalizador, por enlaces C-H-Ni ¹⁹⁵⁻¹⁹⁶, incluso después de concluida la reacción o conducir a la formación de coque (C_s):



En contraparte a los adsorbatos de tipo metil ($\text{CH}_{\text{X, Ads.}}$), la presencia del oxicarbonato ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) detectado en los catalizadores luego de ser usados en reacciones en régimen continuo, revela la importancia del oxicarbonato en la inhibición de la formación de coque por esta vía y sugiere que el control cinético de la formación de carbono, lo determina la disponibilidad de níquel metálico libre (Ni^0), la cual está controlada en los catalizadores del tipo óxidos mixtos La-Ni, por la intercambiabilidad entre el níquel metálico libre y el níquel que participa de la fase espinela La_2NiO_4 , así como por la fuerte interacción de las fases oxídicas sobre el níquel.

El control cinético en la formación de coque por parte del níquel metálico, había sido explicada previamente para catalizadores del tipo $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ y Ni/SiO_2 , utilizando la técnica de pulsos de reacción ultrarrápidos, TAP

195. CEYER et al. Op. cit., p. 5

196. OSAKI et al. Op. cit., p. 21

(Temporal Analysis of Products), pero sin que se hubiera identificado una interacción tan cercana del soporte con el metal¹⁹⁷.

En conclusión, la afinidad del la fase La_2O_3 por el CO_2 para formar intermediarios de tipo carbonato, favorecen la activación del CO_2 y aceleran la eliminación de especies $(\text{CH}_{\text{x, Ads.}})^{198}$, lo cual hace pensar que el poco carbono formado y realmente depositado como coque (C_s), proviene de una ruta diferente, es decir, por el conocido mecanismo de Boudouard (reacción 9), el cual debería ocurrir en una muy pequeña extensión. Esta observación está en completo acuerdo con la mayor conversión de metano que de CO_2 , que se ha observado tanto en los experimentos por pulsos como en continuo.

A pesar de que se han identificado la mayor parte de los factores que le atribuyen a los óxidos mixtos La-Ni, obtenidos de la perovskita LaNiO_3 , una gran estabilidad y resistencia a la formación de coque, no puede descartarse que en condiciones de reacción en continuo, pueda presentarse formación de coque y otras formas de carbono.

En ciertos casos, si se hace una excesiva alimentación de reactivos, capaz de sobrepasar la capacidad de respuesta del catalizador y donde se cuente con una alta disponibilidad de metano, se puede favorecer una formación severa de carbono sobre la superficie del catalizador e incluso en las paredes del reactor por diversos mecanismos, entre ellos los de deshidrogenación y aromatización, este último producido por la recombinación de intermediarios

197. SCHUURMAN et al. Op. cit., p. 30

198. ZHANG et al. Op. cit., p. 26

del tipo metil ($\text{CH}_{X, \text{Ads}}$) y ampliamente estudiado para el metano y algunos alcanos superiores¹⁹⁹⁻²⁰¹.

Sin embargo, las técnicas de caracterización que han sido empleadas en el presente estudio, no son suficientes para sustentar aseveración alguna, acerca de la naturaleza del coque o carbono formado en los catalizadores tipo óxido mixto La-Ni, debido a que la confirmación de la formación de coque (carbono grafitico) no es posible por DRX, porque el pico característico de esta fase, que se presenta sobre $2\theta = 30^\circ$, puede encontrarse enmascarado por algunos de los picos característicos de las fases $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y La_2O_3 .

3.3.3 Resultados catalíticos y balance de carbono. Como lo muestra de forma clara la Figura 28, la relación H_2/CO que se obtiene en los ensayos catalíticos en régimen continuo, es muy cercana de la unidad (0.93) y confirma el desempeño mostrado por los óxidos mixtos La-Ni en los experimentos por pulsos. La conversión del metano y del CO_2 es de 93 y 89% respectivamente y es estable durante todo el tiempo de reacción.

El balance de carbono ajusta con un déficit del 3 al 5% en cada señal analizada, lo cual puede interpretarse en el peor de los casos, como una formación de 0.028 g. de carbono/g. catalizador.min., lo cual ajusta perfectamente con las previsiones establecidas a partir de los estudios de TGA, en cuyo caso solo una pequeña fracción es realmente a coque y por

199. CHOUDHARY, V. R. et al. Characterization of coke on H-gallosilicate (MFI) propane aromatization catalyst: influence of coking conditions on nature and removal of coke. *Microp. Mesop. Mater.* 21, (1998) p. 91 – 101

200. RIVAL, O. et al. Oxygen-free methane aromatization in a catalytic membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, (2001) p. 2212 – 2219

201. GUINET, M. Notes de Cours. Université de Poitiers, Année 2000 – 2001

consiguiente se explica la estabilidad del catalizador y su selectividad en la producción de gas de síntesis equimolar.

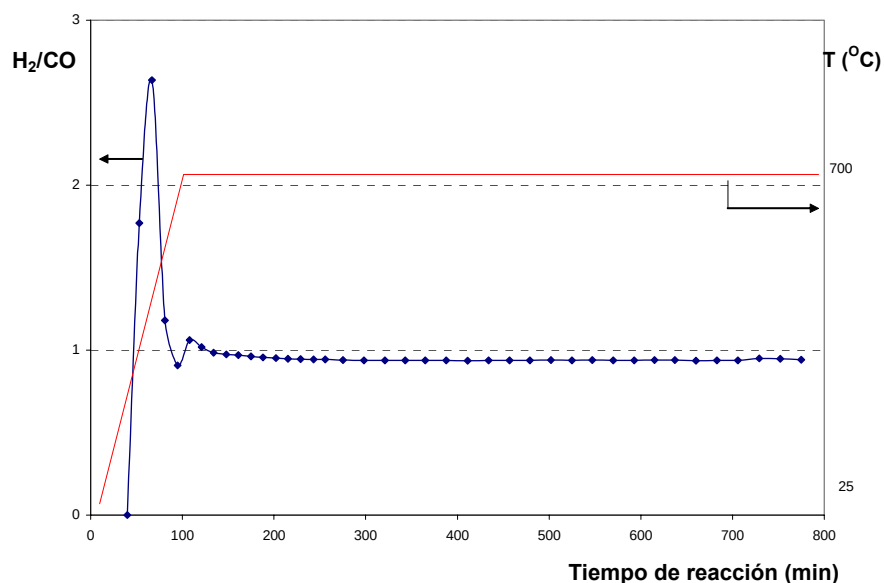


Figura 28. Relación molar H_2/CO obtenida en los test con alimentación continua de reactivos sobre el catalizador $LaNiO_3$ -serie C (Relación de reactivos $CH_4/CO_2 = 0.96$)

En la Figura 28, también es posible comprobar como justo antes de estabilizar la temperatura de reacción en $700^{\circ}C$, se inicia la activación del metano y hay un desprendimiento de hidrógeno que hace que la relación H_2/CO inicial (entre 0 y 100 min de reacción) alcance a llegar hasta 2.8, pero esta luego desciende y se estabiliza, conforme la reacción de reformado comienza a prevalecer.

4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

La presente investigación realiza un aporte importante, hacia la consolidación de los procesos indirectos para la valorización del gas natural, es decir, de todos aquellos que requieren la transformación inicial del metano en gas de síntesis, como la ruta más expedita para desarrollar la química del metano en el corto y mediano plazo, pues si bien los procesos indirectos no cumplen con el ideal de los procesos directos, de obtener en un solo de paso de reacción algún derivado del metano, éstos cuentan con un mayor nivel de madurez en la investigación, que permite prever una reducción inminente del número de etapas requeridas, para obtener cualquier derivado del metano.

En este contexto, la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, tiene excelentes perspectivas para el desarrollo industrial de todos los procesos que necesiten de gas de síntesis de composición equimolar, como son las reacciones de Fischer-Tropsch o las de hidroformilación, por cuanto cada vez se está más cerca de lograr este nivel de selectividad, lo cual haría posible obviar una etapa de RWGS.

Precisamente, el primer aporte de esta investigación ha consistido en demostrar como a partir de un precursor tipo perovskita La-Ni (LaNiO_3), es posible obtener un catalizador muy activo para la reacción entre el metano y el CO_2 , que ha mostrado la capacidad de conducir a una relación H_2/CO muy cercana de uno, a partir de una carga estequiométrica de reactivos, con una

capacidad adicional para evitar la formación de coque, en un intervalo de temperatura favorable para la aplicación industrial (700 a 800 °C).

Una reflexión a partir de los análisis de rayos X y de STEM-EDX realizados, permite establecer que si de una parte no hay una diferencia significativa entre los resultados de los test de reacción realizados a 700 y 800 °C, si ocurren transformaciones muy importantes a nivel de la superficie del catalizador, que dependen de la temperatura de reacción y que en principio son la base para explicar el comportamiento de los catalizadores obtenidos a partir del precursor tipo perovskita LaNiO_3 .

Se ha establecido que la fase activa se obtiene por la destrucción de la fase perovskita (LaNiO_3), mediante un tratamiento de reducción con hidrógeno, previo a la reacción o por la reducción in-situ del catalizador durante la reacción, promovida por el metano y el hidrógeno producido durante su activación. En ambos casos, el comportamiento catalítico se puede decir es idéntico.

El espectro de DRX de estos catalizadores, luego de ser sometidos al pretratamiento de reducción con hidrógeno, muestra que la estructura perovskita desaparece completamente y que sólo las fases La_2O_3 y níquel metálico (Ni^0) se encuentran presentes en el catalizador.

El espectro DRX del catalizador después de reacción a 800 °C, no muestra cambios con respecto al material de partida, es decir, solo La_2O_3 y Ni^0 son detectados en el sólido. Por el contrario, el espectro DRX del catalizador luego de reacción a 700 °C, muestra una composición diferente, donde la fase mayoritaria es la espinela La_2NiO_4 , acompañada de níquel metálico Ni^0 ; lo cual

sugiere que la fase activa depende de la temperatura de reacción y que para 700 °C es Ni⁰/La₂NiO₄, mientras que para 800 °C es Ni⁰/La₂O₃.

La modificación de la estructura del catalizador a 700 °C durante la reacción, parece explicarse por una reoxidación parcial de la superficie, donde el CO₂, participa activamente según la reacción (25):



El rol del CO₂ en esta transformación, ha sido confirmado a través del análisis de DRX de un catalizador que luego de ser reducido bajo flujo de hidrógeno, fue sometido a pulsos individuales de CO₂ durante 2.5 horas a una temperatura de 700 °C. Como resultado, se obtuvo el espectro (29.d) constituido por una mezcla compleja de fases, donde aparecen picos característicos del níquel metálico (Ni⁰) y del óxido de lantano (La₂O₃), formados seguramente durante el tratamiento de reducción, pero donde también se logran identificar los picos de la estructura espinela, como se había previsto por la ocurrencia de la reacción (25) a 700 °C.

Este resultado confirma que la formación de la fase espinela, se produce a partir de la reacción del CO₂ con las fases iniciales Ni⁰ y (La₂O₃) y que el material activo en la reacción tiene una composición compleja de óxidos mixtos lantano-níquel, con una aparente buena dispersión del níquel metálico.

La formación de la fase espinela La₂NiO₄, puede implicar la migración de átomos de níquel de las partículas de níquel detectadas por TEM y STEM, hacia la fase óxido (La₂O₃) o también podría tratarse de la incrustación de micro partículas de níquel altamente reactivas al interior de las fases oxídicas,

que no son detectables por las técnicas microscópicas utilizadas²⁰² y cuya presencia explicaría parcialmente la resistencia a la formación de coque que muestran estos catalizadores.

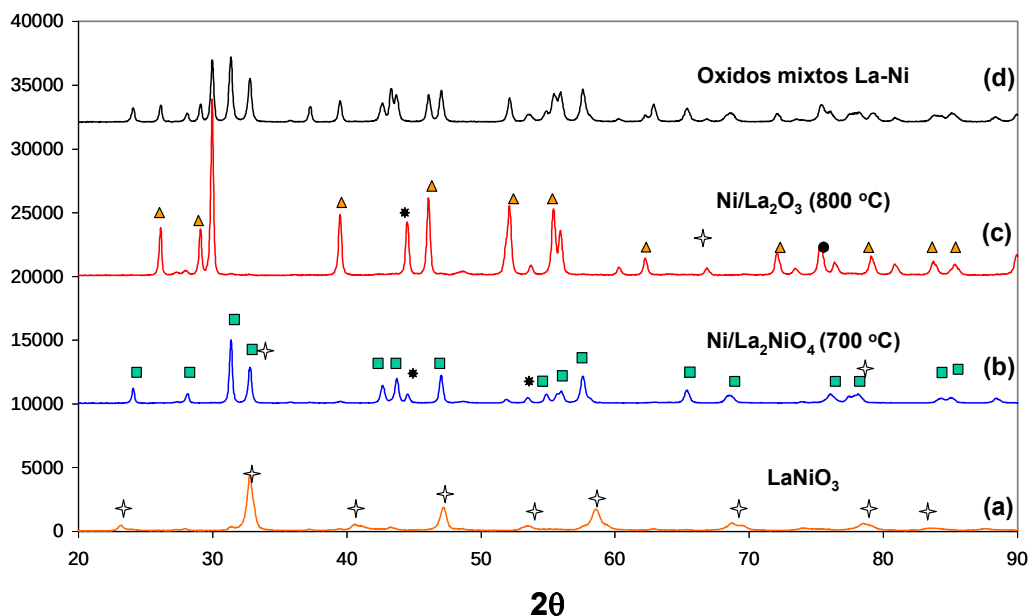


Figura 29. Participación del CO₂ en la formación de óxidos mixtos La-Ni activos y selectivos en el reformado de metano con CO₂

▲ La₂O₃; ● NiO; + LaNiO₃; * Ni; ■ La₂NiO₄

Este importante resultado obtenido a partir de la caracterización de los catalizadores probados mediante la técnica de reacción por pulsos, conducen a la confirmación de un primer intermedio superficial de reacción: la espinela La₂NiO₄. El segundo intermedio de reacción debe formarse sin duda, por la activación del metano según la reacción (28):



202. Instituto de Física y Química de los materiales de Strasbourg: www-icms.u-strasbg.fr/gmi/research/researchc-fr.html

De acuerdo a este comportamiento la cantidad respectiva de La_2NiO_4 y $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ presente durante la reacción, depende fundamentalmente de cual es la etapa limitante de la reacción, mientras que la relación de productos H_2/CO permanece de forma global muy cerca de uno.

En conclusión, puede establecerse que la reacción de reformado de metano con CO_2 , sigue un ciclo catalítico que se representa de forma esquemática según la Figura 30, donde las reacciones (25) y (28) han sido llamadas ① y ② respectivamente. Por consiguiente, la reacción ① es la etapa limitante a 800 °C, donde solo las fases $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ han sido identificadas, mientras que a 700 °C la etapa controlante es la reacción ②, como lo muestra la presencia mayoritaria de la fase espinela La_2NiO_4 .

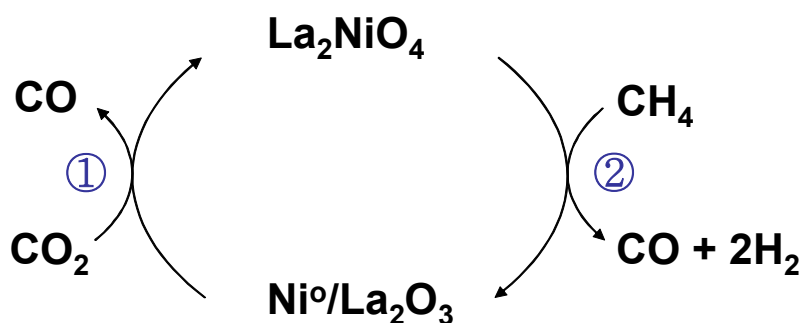


Figura 30. Ciclo catalítico del reformado de metano con CO_2 sobre óxidos mixtos La-Ni

La incertidumbre sobre la baja formación de coque en los experimentos de pulsos, ha sido despejada luego de la caracterización por TGA y DRX de los catalizadores utilizados en ensayos de reacción bajo alimentación continua de reactivos, mostrando que salvo algunas restricciones mecánicas, los óxidos mixtos La-Ni obtenidos a partir de un precursor sólido tipo perovskita sintetizado por autocombustión, son unos promisorios materiales de partida, para la fabricación de catalizadores industriales de reformado seco de metano.

Adicionalmente, los estudios de DRX de los catalizadores utilizados en test continuos de reacción, revelan información relevante sobre el rol del oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), probablemente como un intermediario clave en la rápida y fácil interconversión de la espinela (La_2NiO_4) hacia ($\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$), proceso que atribuye a estos catalizadores la capacidad de inhibir la formación de coque y la selectividad hacia gas de síntesis equimolar.

Del mismo modo, la posible presencia abundante de intermediarios del tipo $\text{CH}_{\text{X,Ads.}}$, no coquizados, parece indicar que muchas partículas de níquel metálico disponibles durante la reacción, tienen un tamaño inferior al de las partículas identificadas por SEM y proveen una mejor dispersión de la esperada, lo que también contribuye a la baja formación de coque.

En síntesis, el presente estudio ha permitido:

- a. Demostrar las excelentes propiedades catalíticas de los óxidos mixtos La-Ni, como catalizadores en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, la cual realizan ajustándose a la estequiometría equimolar de la reacción e inhibiendo reacciones colaterales indeseables, en particular las de formación de coque.
- b. Proponer un mecanismo para esta reacción, que permite comprender el rol de las transformaciones a nivel de superficie del catalizador, sobre la selectividad del catalizador y la obtención de una relación equimolar de productos ($\text{H}_2/\text{CO} = 1$).
- c. Demostrar gracias a los ensayos de reacción en continuo:

- La viabilidad de utilizar a nivel industrial los óxidos mixtos La-Ni, obtenidos a partir de un precursor sólido tipo perovskita, los cuales muestran gran estabilidad y baja formación de coque
- Comprender el rol del oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), como una especie que participa activamente, como intermediario de reacción en la activación del CO_2 , en la formación de la fase espinela (La_2NiO_4) y en la inhibición de precursores de coque del tipo metil ($\text{CH}_{\text{X, Ads}}$). La fase oxicarbonato es mayoritaria en los catalizadores usados en los test de reacción continuos, mientras que en los de pulsos predomina la fase espinela.

5. PERSPECTIVAS DE LA INVESTIGACION

El interés de preservar el medio ambiente, más que la finalidad inicial de valorizar comercialmente el metano, sirve de guía a la mayor parte de los estudios que actualmente se realizan en diferentes partes del mundo, para obtener gas de síntesis a partir de la reacción del metano y del CO₂, dos de los más importantes gases efecto invernadero.

Además de la marcada connotación ambiental que tiene este campo de la investigación, se enfatiza en la necesidad de procurar procesos energéticamente más eficaces, en la búsqueda de otras fuentes de suministro externo de energía y en la concepción de procesos más simples, a través del desarrollo de catalizadores altamente selectivos, capaces de ajustar la relación de productos H₂/CO al valor deseado, con la máxima selectividad y estabilidad que se requiere en la industria.

En general, el futuro de la investigación sobre reformado de metano con CO₂, mantiene dos enfoques paralelos, de una parte el referente a la evolución de los catalizadores y de otra lo relacionado con la modernización del proceso.

El concepto en la concepción de catalizadores de reformado de metano con CO₂ que parece prevalecer, es el de conservar el óxido de lantano como soporte y la de buscar la mejor dispersión posible de la fase activa a través de variaciones en el método de preparación. La forma más efectiva de lograrlo parece ser hasta el momento, la preparación de un precursor sólido

tipo perovskita por el método de autocombustión, como se llevó a cabo en esta investigación, aunque se han obtenido resultados similares mediante el método sol-gel²⁰³. En estos métodos la fase activa del catalizador, se consigue luego de varios tratamientos térmicos a alta temperatura, que involucran transformaciones del sólido en estado seco y que normalmente conducen a materiales de baja área superficial BET (2 – 12 m²/g. catalizador).

Aunque la influencia específica de este parámetro sobre la actividad catalítica, en reacciones en fase gas entre moléculas pequeñas, es menos importante de lo que se cree²⁰⁴, se sigue buscando materiales con mayor área superficial específica, porque el área está asociada por lo general a una mayor accesibilidad de los sitios activos (porosidad), a una mejor dispersión y a una serie de ventajas muy apreciadas en el campo industrial, como son la fácil evacuación de los productos de la zona de reacción, la posibilidad de disponer de intervalos de velocidad espacial y gradientes de presión más amplios, e incluso el eventual desarrollo de nuevos modelos de reactor (ej. membranas catalíticas)²⁰⁵⁻²⁰⁶. Los métodos estudiados hasta el momento para mejorar el área BET, van desde la utilización de soportes tipo alúmina y monolitos²⁰⁷, que son impregnados con los precursores de la perovskita, para obtener perovskitas soportadas, hasta métodos de síntesis más avanzados. Uno de los

203. PROVENDIER, H. et al. Characterisation of the solid solution La(Ni-Fe)O₃ prepared via a sol-gel related method using propionic acid. J. Mater. Science. 34, (1999) p. 4121 – 4127

204. KIRCHNEROVA, J. and KLVANA, D. Design criteria for high-temperature combustion catalysts. Catal. Letters 67, (2000) p. 175 – 181

205. XU, Sh. and THOMSOM, W. J. Perovskite-type oxide membranes for the oxidative coupling of methane. AIChE J. Vol. 43, No. 11A (1997) p. 2731 – 2740

206. PRABHU, A. K.; RADHAKRISHNAN, R. and OYAMA, S. T. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors. Appl. Catal. A: General 183, (1999) p. 241 – 252

207. ISUPOVA, L. A. et al. Honeycomb-supported perovskite catalysts for high-temperature processes. Catal. Today 75, (2002) p. 305 – 315

métodos más prometedores, consiste en la preparación de aerogeles mediante la combinación del método sol-gel y el secado con CO₂ supercrítico.

Recientemente se ha documentado la preparación de aerogeles NiO-Al₂O₃ y NiO-La₂O₃-Al₂O₃, con aceptables propiedades mecánicas y gran área superficial (100 – 280 m²/g. catalizador), que han mostrado ser efectivos en el reformado seco de metano, gracias a la formación de una fase activa tipo espinela (NiAl₂O₄), que parece favorecer la absorción del CO₂ y mejorar la resistencia a la formación de coque²⁰⁸, de forma análoga a la espinela La₂NiO₄.

Otra alternativa para preparar óxidos mixtos tipo perovskita de gran superficie, es la llamada molienda reactiva (reactive grinding) por la cual se han sintetizado LaCoO₃ y LaFeO₃ con áreas BET entre 15 y 100 m²/g de catalizador²⁰⁹. Con el mismo propósito se ha utilizado el método de “enfriamiento – evaporación súbita” del agua presente en la solución precursora, que aunque en menor proporción que el método anterior, también logra mejorar el área BET de los sólidos tipos perovskita²¹⁰⁻²¹¹.

Aunque en este trabajo no se ha explorado con profundidad este enfoque, debe señalarse que en la etapa final del mismo, se efectuaron algunos ensayos preliminares, con algunos métodos de preparación conocidos como

208. ZHENG XU et al. Ultrafine NiO-La₂O₃-Al₂O₃ aerogel: a promising catalyst for CH₄/CO₂ reforming. Appl. Catal. A: General 213, (2001) p. 65 – 71

209. KALIAGUINE, S. et al. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding Part I: Preparation and characterization. Appl. Catal. A: General 209, (2001) p. 345 – 358

210. KIRCHNEROVA, J. and KLVANA, D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts. Solid State Ionics 123, (1999) p. 307 – 317

211. LABHSETWAR, N. K.; WATANABE, A. and MITSUHASHI, T. New Improved syntheses of LaRuO₃ perovskites and their applications in environmental catalysis. Appl. Catal. B: Environmental 40, (2003) p. 21 – 30

de síntesis hidrotérmica y que tienen como objeto la obtención de óxidos mixtos tipo espinela, en medios acuosos a baja temperatura, sin tener que recurrir a los tratamientos térmicos en seco del precursor sólido.

La finalidad de estos ensayos era preparar un sólido formado por una matriz principal tipo espinela y níquel metálico muy bien disperso y pequeño tamaño de partícula, imbricado completamente al seno de la espinela, con lo cual habría sido posible efectuar pruebas con un material de partida, en concepto muy similar al identificado como fase activa de la reacción de reformado. Este experimento también habría permitido definir con mayor certeza, el rol del tamaño de las partículas de níquel presentes en la superficie de los catalizadores y la resistividad a la formación de coque.

Aunque la síntesis de varios catalizadores ultrafinos del tipo óxidos mixtos (ej. $\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_4$, NiGa_2O_4 , CoFe_2O_4 , entre otros), ha sido documentada por este tipo de procedimiento²¹²⁻²¹⁸, infortunadamente no fue posible reproducir con éxito una síntesis similar para la espinela La_2NiO_4 , en particular porque la

212. TSUJI, M. et al. Preparation and CO_2 methanation activity of an ultrafine Ni(II) ferrite catalyst. J. of Catal. 164, (1996) p. 315 – 321

213. CHEN, L.; DORIUCHI, T. and MORI, T. Catalytic reduction of NO over a mechanical mixture of NiGa_2O_4 spinel with manganese oxide: influence of catalyst preparation method. Appl. Catal. A: General 209, (2001) p. 97 – 105

214. JAY, J. P. et al. Co NMR study in Co-Fe alloys/Co magnetite composites. Solid State Sciences 3, (2001) p. 301 – 308

215. FERRANDON, M. and BJÖRNBOM, E. Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal. J. of Catal. 200, (2001) p. 148 – 159

216. WRZYSZCZ, J. et al. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. Appl. Catal. A: General 210, (2001) p. 263 – 269

217. MATHUR, B. S. and VENKATARAMANI, B. Surface charge and surface chemical characteristics of magnetites substituted with nickel, cobalt and chromium. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 140, (1998) p. 403 – 416

218. STERRETT, J. S. and McLIVRIED, H. G. Kinetics of the oxidative dehydrogenation of butene to butadiene over a ferrite catalyst. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. Vol 13, No. 1 (1974) p. 54 – 58

preparación se basa en la oxidación y coprecipitación controlada de los cationes +2 y +3, para lo cual es ideal utilizar una cantidad abundante de solución precursora y contar con una relación de radios atómicos entre los cationes +3 y +2 cercana a 1, condición que no es satisfecha por el La^{+3} y el Ni^{+2} , cuya relación de radios atómicos es de 1.47.

Finalmente, debe hacerse referencia a otra gran tendencia en la preparación de catalizadores tipo perovskita y que consiste en la sustitución parcial del níquel en la perovskita LaNiO_3 , por elementos como el Fe, Co, Sr, Mn, que parecer aportar una mayor estabilidad catalítica²¹⁹⁻²²² y de elementos como el Ce, que le proporciona al material una resistencia al envenenamiento por azufre, elemento que se encuentra a menudo en estado de trazas en las diversas fuentes de metano (gas natural o biogás) y que constituye una interferencia importante para los procesos de valorización y transformación química de este recurso.

En cuanto a las tendencias futuras en la concepción del proceso a escala industrial, se destaca el estudio de fuentes de suministro de energía diferentes al calentamiento térmico tradicional.

Entre otras se encuentran la utilización de plasmas térmicos²²³⁻²²⁴ y no térmicos²²⁵, así como de micro-ondas²²⁶, que tienen como objeto mejorar la

219. YAN LIU et al. Studies on the stability of a $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$ catalysts for syngas production by CO_2 reforming of methane. Catal. Letters 85, (2003) p. 101 – 107

220. PROVENDIER et al. Op. cit., p. 27

221. GONZALEZ e al. Op. cit., p.27

222. ALIFANTI, M. et al. Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ perovskite oxides. Appl. Catal. B: Environmental 41, (2003) p. 71 – 81

223. YAO, S. L. et al. Plasma reforming and coupling of methane with carbon dioxide. Energy & Fuels 15, (2001) p. 1295 – 1299

eficiencia del calentamiento efectivo necesario, para activar la reacción de reformado de metano con CO₂ y así disminuir los elevados costos y pérdidas de calor, que implica el calentamiento convencional de un reactor de reformado.

224. SOBACCHI, M. G. et al. Experimental assessment of a combined plasma catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels. International Journal of Hydrogen Energy 27, (2002) p. 635 – 642

225. YANG, Y. Methane Conversion and reforming by non-thermal plasma on pins. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002), p. 5918 – 5926

226. ZHANG, X.; LEE, C. S. M. and MINGOS, M. P. Carbon Dioxide Reforming of Methane with Pt Catalysts using microwave dielectric heating. Catal. Letters 88, (2003) p. 129 – 139

6. BIBLIOGRAFIA

AI, M. Characteristics of iron phosphate as catalysts for partial oxidation. Catal. Today 42, (1999) p. 65 – 69

ALIFANTI, M.; AUER, R. KIRCHNEROVA, J.; THYRION, F. GRANGE, P. and DELMON, B. Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ perovskite oxides. Appl. Catal. B: Environm. 41, (2003) p. 71 – 81

ARAKAWA, H.; DUBOIS, J. L. and SAYAMA, K. Selective conversion of CO_2 to methanol by catalytic hydrogenation over promoted copper catalyst. Energy Convers. Mgmt. Vol. 33, No. 5-8 (1992) p. 521 – 528

ARTIZZU, P.; GARBOWSKI, E.; PRIMET, M.; BRULLE, Y.; SAINT-JUST, J. Catalytic combustion of methane on aluminate – supported copper oxide. Catal. Today 47, (1999) p. 83 – 93

ASHCROFT, A. T.; CHEETMAN, A. K.; GREEN, M. L. H. and VERNON, P. D. F. Nature 352, (1991) p. 225

AU, C. T.; WANG, H. Y. and WAN, H. L. Mechanistic studies of CH_4/O_2 conversion over SiO_2 -Supported nickel and copper catalysts. J. of Catal. 158, (1996) p. 343 – 348

BARTHOLOMEW, C.H. and SORENSEN, W. L. Sintering kinetics of silica- and alumina-supported nickel in hydrogen atmosphere. J. of Catal. 81, (1983) p. 131 – 141

BAERNS, M. and BUYEVSKAYA, O. Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks. Catal. Today 45, (1998) p. 13 – 22

BOBROVA, I. I.; BOBROV, N. N. and DAVYDOV, A. A. Catalytic methane steam reforming: novel results. Catal. Today 24, (1995) p. 257 – 258

BRADFORD, M. C. J. and VANNICE, M. A. CO₂ Reforming of CH₄ over supported Pt Catalysts. J. of Catal. 173, (1998) p. 157 – 171

CEYER, S.; YANG, Y.; LEE, M. B.; BECKERLE, J. D. and JOHNSON, A. D. The mechanism for the dissociation of methane on nickel catalyst. En: Methane Conversion – Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 36, (1988) p. 51 – 66

COLITTI, M. Natural gas as raw material for clean fuels and chemicals in the next decades. En: Natural gas conversion V: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, (1998) p. 1 – 4

Convierten gas en combustible sintético. Petróleo Internacional, Mayo (1997) p. 22

CUSUMANO, James. Environmentally sustainable growth in the 21st century: The role of catalytic science and technology. J. of Chemical Education. Vol. 72, No. 11 (1995) p. 959 – 964

CHAK-TONG AU; CHING-FAI Ng. and MENG-SHENG LIAO. Methane dissociation and syngas formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag and Au: A theoretical study. J. of Catal. 185, (1999) p. 12 – 22

Changement Climatique: Un défi majeur. Publication ADEME (2000) p. 1 – 23

CHAUMETTE, P. COURTY, Ph.; KIENNEMANN, A.; KIEFFER, R.; BOUJANA, S.; MARTIN, G. A.; DALMON, A. A.; MERIAUDEAU, P.; MIRODATOS, C.; HÖLHEIN, B.; MAUSBECK, D.; HUBERT, A. J.; GERMAIN, A. and NOELS, A.

Evolution of alcohol synthesis catalysts under syngas. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 33, No. 6 (1994) p. 1460 – 1467

CHEN, L.; DORIUCHI, T. and MORI, T. Catalytic reduction of NO over a mechanical mixture of NiGa_2O_4 spinel with manganese oxide: influence of catalyst preparation method. Appl. Catal. A: General 209, (2001) p. 97 – 105

CHEN LAIYUAN; NI YUEQIN; ZANG JINGLING; LIN LIWU; LUO XIHUI and CHENG SEN. Structure characterization of platinum/alumina, rhenium/alumina, and platinum-rhenium/alumina catalysts. J. of Catal. 145, (1994) p. 132 – 140

CHOUDHARY, V. R; PRABHAKAR, B; and RAJPUT, A.M. Beneficial effects of noble metal addition to $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for oxidative methane to syngas conversion. J. of Catal. 157, (1995) p. 752 – 754

CHOUDHARY, V. R.; PRABHAKAR, B.; RAJPUT, A. M. and MAMMAN, A. S. Oxidative conversion of methane to CO and H_2 over Pt or Pd containing alkaline and rare earth oxide catalysts. Fuel Vol. 77, No. 13 (1998) p. 1477 – 1481

CHOUDHARY, V. R.; RAJPUT, A.M and PRABHAKAR, B. Non-equilibrium oxidative conversion of methane to CO and H_2 with high selectivity and productivity over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ at low temperatures. J. of Catal. 139, (1993) p. 326 – 328

CHOUDHARY, V. R.; RAJPUT, A.M and RANE, V.H. Low-temperature catalytic selective partial oxidation of methane to CO and H_2 over $\text{Ni/Yb}_2\text{O}_3$. J. Phys. Chem. 96, (1992) p. 8686 – 8688

CHOUDHARY, V. R.; SIVADINARAYANA, C.; DEVADASA, P.; SANSAREA, S. D.; MAGNOUX, P. and GUINET, M. Characterization of coke on H-gallosilicate (MFI) propane aromatization catalyst: influence of coking conditions on nature and removal of coke. Microp. Mespor. Mater. 21, (1998) p. 91 – 101

CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S. and BELHEKAR, A. A. Oxidative conversion of methane to syngas over LaNiO_3 perovskite with or without simultaneous steam and CO_2 reforming reactions: influence of partial substitution of La and Ni. J. of Catal. 163, (1996) p. 312 – 318

CHOUDHARY, V.R; UPHADE, B.S and MAMMAN, A.S. Simultaneous steam and CO_2 reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. Appl. Catal. A: General 168, (1998) p. 33 – 46

CHUN, J.-W. and ANTHONY, R. G. Partial oxidation of methane, methanol and mixtures of methane and methanol, methane and ethane and methane, carbon dioxide and carbon monoxide. Ind. Eng Chem. Res. 32, (1993) p. 788 – 795

CRISAFULLI, C.; SCIRÈ, S.; MAGGIORE, R. ; MINICÒ, S. and GALVAGNO, S. CO_2 reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts. Catal. Letters 59, (1999) p. 21 – 26

DELANNAY, Francis. Characterization of Heterogeneous Catalysts. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1984

DE PAOLI, A. and BARRESI, A. A. Deep oxidation kinetics of trieline over LaFeO_3 perovskite catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 40, (2001) p. 1460 – 1464

DEUTSCHMANN, O. and SCHMIDT, L. D. Modelling the partial oxidation of methane in a short-contact-time contactor. AIChE J. 44, (1998) p. 2465 – 2477

DIAN y Superintendencia de Sociedades. Archivos Magnéticos 1996 – 1997

DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M. P. and LUNSFORD, J. H. Are the equilibrium concentrations of CO and H_2 exceeded during the oxidation of CH_4 over a $\text{Ni/Yb}_2\text{O}_3$ catalysts?. J. Phys. Chem. 97, (1993) p. 3644 – 3646

ERTL, G; KNÖZINGER, H. and WEITKAMP. Handbook of heterogeneous catalysis. Ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Germany), 1997.

FALCONER, John. The influence of catalysts on thermodynamic equilibrium. Chem. Eng. Education. Fall (1992) p. 180 – 182

FERNANDES, J. D. G.; MELO, D. M. A.; ZINNER, L. B.; SALUSTIANO, C. M.; SILVA, Z. R.; MARTINELLI, A. E. ; CERQUEIRA, M.; ALVES JUNIOR, C.; LONGO, E. and BERNARDI, M. I. B. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method. Materials Letters 53, (2002) p. 122 – 125

FERRANDON, M. and BJÖRNBOM, E. Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal. J. of Catal. 200, (2001) p. 148 – 159

FERREIRA, Oscar y VELASQUEZ, Henry. Oxidación parcial de metano hacia gas de síntesis sobre catalizadores Ni – Metal de transición soportados en Al_2O_3 y SiO_2 . Tesis de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2001

FERREIRA-APARICIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A. and RODRIGUEZ-RAMOS, I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts. Appl. Catal. A: General 170, (1998) p. 177 – 187

FOUDA, Saffa A. Liquid fuels from natural gas. Scientific American. March (1998) p. 74 – 77

FOX III, J. M. The different catalytic routes for methane valorisation. An assessment of processes for liquid fuels. Catal. Rev. Sci. Eng. Vol. 35, No. 2 (1993) p. 169 – 212

FRENI, S.; CALOGERO, G. and CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. Journal of Power Sources, Vol. 87, No. 1-2 (2000) p. 28 – 38

GADALLA, A. M. and BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. Chem. Eng. Sci, Vol.43, No.11 (1988) p. 3049 – 3062

GARCIA, Luis F. y MARTINEZ, Miguel. Aplicación del sistema catalítico Cu/ZnO/Al₂O₃ en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂ y CO. Tesis de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2001

GONZALEZ, O.; VENEGAS, M., GOLDWASSER, M. R.; PIETRI, E.; PEREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; PACHECO, M.; LUJANO, J. Y MOLERO, H. Reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores Co-Ni, efecto del soporte. En: Memorias del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre 2002, Isla Margarita (Venezuela), p. 239 – 244

GUINET, M. Notes de tours. Université de Poitiers, Année 200 – 2001

HAGGIN, J. Methane-to-gasoline plant adds to New Zealand liquid fuel resources. Chem. Eng. News. June (1987) p. 22 – 25

HALL, T. J.; HARGREAVES, J. S. J.; HUTCHINGS, G. J.; JOYNER, R. W. and TAYLOR, S. H. Catalytic synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane. Fuel Process. Technol. 42, (1995) p. 151 – 178

HAYAKAWA, T.; ANDERSEN, A. G.; SHIMIZU, M.; SUZUKI, K. and TAKEHIRA, K. Partial oxidation of methane to synthesis gas over some titanates based perovskite oxides. Catal. Letters 22, (1993) p. 307 – 317

HAYAKAWA, T.; SUZUKI, Sh.; NAKAMURA, J.; UCHIJIMA, T.; HAMAKAWA, S.; SUZUKI, K.; SHISHIDO, T. and TAKEHIRA, K. CO₂ reforming of CH₄ over

Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method. Appl. Catal. A: General 183 (1999) p. 273-285

HEITNES, K.; LINDBERG, S.; ROKSTAD, O. A. and HOLMEN, A. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. Catal. Today 24, (1995) p. 211 – 216

HERMAN, R. G. Advances in clean fuel technology and control of atmospheric emissions. Catal. Today 55, (2000) p. 205 – 206

HERMAN, R. G.; SUN, Q.; SHI, Ch.; KLIER, K.; WANG, CH., HU, H.; WACHS, I. E.; BHASIN, M. M. Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde. Catal. Today 37, (1997) p. 1 – 14

IMELIK, Boris et VÉDRINE, Jaques. Les techniques physiques d'étude des catalyseurs. Éditions Technip – IRC, Paris, 1988

INUI, T.; TAKEGUCHI, T.; KOHOMA, A. and TANIDA, K. Effective conversion of carbon dioxide to gasoline. Energy Convers. Mgmt. Vol. 33, No. 5-8 (1992) p. 513 – 520

ISLAM, M. S.; CHERRY, M. and WINCH, L. J. Defect chemistry of LaBO_3 (B = Al, Mn or Co) perovskite-type oxides. J. Chem. Soc., Faraday Trans. Vol. 92, No 3 (1996) p. 479 – 482

ISUPOVA, L. A.; ALIKINA, G. M., TSYBULA, S. V.; SALANOV, A. N., BOLYREVA, N. N.; RUSINA, E. S.; OVSYANNIKOVA, I. A.; ROGOV, V. A.; BUNINA, R. V. Sadykov, V. A. Honeycomb-supported perovskite catalysts for high-temperature processes. Catal. Today 75, (2002) p. 305 – 315

JAY, J. P.; JURCA, I-S.; POURROY, G. VIART, N.; MENY, C. and PANISSOD, P. Co NMR study in Co-Fe alloys/Co magnetite composites. Solid State Sciences 3, (2001) p. 301 – 308

JONG SANG CHANG; SANG-EON PARK; JUNG WHAN YOO and JIN-NAM PARK. Catalytic behaviour of supported KNiCa catalysts and mechanistic consideration for carbon dioxide reforming of methane. J. of Catal. 195, (2000) p. 1 – 11

KALIAGUINE, S.; VAN NESTE, A.; SZABO, V.; GALLOT, J. E.; BASSIR, M. and MUZYCHUK, R. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding Part I: Preparation and characterization. Appl. Catal. A: General 209, (2001) p. 345 – 358

KIRCHNEROVA, J. and KVLANA, D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts. Solid State Ionics 123, (1999) p. 307 – 317

KIRCHNEROVA, J. and KLVANA, D. Design criteria for high-temperature combustion catalysts. Catal. Letters 67, (2000) p. 175– 181
Kyoto Protocol to the United Nations Framework convention on Climate Change. Kyoto, Dec. 1997.

LABHSETWAR, N. K.; WATANABE, A. and MITSUHASHI, T. New Improved syntheses of LaRuO₃ perovskites and their applications in environmental catalysis. Appl. Catal. B: Environmental 40, (2003) p. 21 – 30

LACOMBE, S.; SANCHEZ, J.G; DELICHERE, P; MOZZANEGA, H.; TATIBOUET, J.M and MIRODATOS, C. Total oxidation pathways in oxidative coupling of methane over lanthanum oxide catalysts. Catal. Today 13 (1992) p. 273 – 282

LAGO, R.; BINI, G.; PEÑA, M. A. and FIERRO, J. L. G. Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO₃ perovskites as catalyst precursors. J. of Catal. 167, (1997) p. 198 – 209

LANGE, J. P. Methanol synthesis: A short review of technology improvements. Catal. Today 64, (2001) p. 3 – 8

LE VAN, T. CHE, M. TATIBOUET J. M. and KERMAREC, M. Infrared study of the formation and stability of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ during the oxidative coupling of methane on La_2O_3 . J. of Catal. 142, (1993) p. 18 – 26

LISI, L.; BAGNASCO, G.; CIAMBELLI, P.; DE ROSSI, S. ; PORTA, P. ; RUSSO, G. and TURCO, M. Perovskite-type oxides II: Redox properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and methane catalytic combustion. J. Solid State Chem. 148, (1999) p. 176 – 183

LUNSFORD, Jack H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. Catal. Today 63, (2000) p. 165 – 174

LYUBOVSKY, M. and PFEFFERLE, L. Complete methane oxidation over Pd catalysts supported on α -alumina: Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity. Catal. Today 47, (1999) p. 29 – 44

MARTINEZ ORTEGA, F. ; BATIOT-DUPEYRAT, C. ; VALDERRAMA, G. and TATIBOUET, J. M. Methane catalytic combustion on La-based perovskite catalysts, Competes Rendus de l' Academie des Sciences – Series IIC – Chemistry Vol. 4, No. 1 (2001) p. 49 – 55

MATHUR, B. S. and VENKATARAMANI, B. Surface charge and surface chemical characteristics of magnetites substituted with nickel, cobalt and chromium. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 140, (1998) p. 403 – 416

MILLAR, G. J.; WANG, Sh. and LU, G.Q. (Max). Carbon dioxide reforming of methane to produce Synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the Art. Energy & Fuels Vol. 10, No. 4 (1996) p. 896 – 904.

MULLER, C. A.; MACIEJEWSKI, M.; KOEPEL, R. A.; TSCHAN, R. BAIKER, A. Role of lattice oxygen in the combustion of methane over PdO/ZrO_2 ; combined pulse TG/DTA and MS study with ^{18}O -Labeled catalysts. J. Phys. Chem. 100, (1996) p. 20006 – 20014

OGDEN, J. M.; STEINBUGLER, M. M. and KREUTZ, T. G. A. comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development. Journal of Power Sources, Vol. 29, No. 2 (1999) p. 143 – 168

Oil & Gas Journal Revista Latinoamericana. Vol. 3, No. 1 (1997) p. 62

OLSBYE, U.; WURZEL, T. and MLECZKO, L. Kinetic and Reaction engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al₂O₃ catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. 36, (1997) p. 5180 – 5188

OPOKU-GYAMFI, K. and ADESINA, A. A. Kinetic studies of CH₄ oxidation over Pt-NiO/g-Al₂O₃ in a fluidised bed reactor. Appl. Catal. A 180, (1999) p. 113 – 122

OSAKI, T.; HORIUCHI, T.; SUZUKI, K. and MORI, T. Kinetics, intermediates and mechanism for the CO₂-reforming of methane on supported nickel catalysts. L. Chem. Soc., Faraday Trans. Vol. 92, No 9 (1996) p. 1627 – 1631

OTSUKA, K.; YAMANAKA, I. and WANG, Ye. Reductive activation of oxygen for partial oxidation of light alkanes. En: Natural gas conversion V – Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, (1998) p. 15– 24

OTURAN, M. A. et ROBERT, M. Thermodynamique Chimique. Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1997.

PARVARY, M.; JAZAYERI, S. H.; TAEB, A.; PETIT, C. and KIENNEMANN, A. Promotion of active nickel catalysts in methane dry reforming reaction by aluminium addition. Catal. Communications 2, (2001) p. 357 – 362

PECHINI, R. US Patent No. 3330697, Julio 1967

PEDERSON, L.R; CHICK, R. and EXARHOS, G.J. US Patent No. 5114702, Mayo 1992

PEÑA, M. A.; GOMEZ, J. P. and FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. Appl. Catal. A: General 144, (1996) p. 7 – 57

PRABHU, A. K.; RADHAKRISHNAN, R. and OYAMA, S. T. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors. Appl. Catal. A: General 183, (1999) p. 241 – 252

PROVENDIER, H.; PETIT, C.; ESTOURNES, C. and KIENNEMANN, A. Dry reforming of methane. Interest of La-Ni-Fe solid solutions compared to LaNiO_3 and LaFeO_3 . En: Natural gas conversion V – Stud. Surf. Sci. Catal. 119, (1998) p. 741 – 746

PROVENDIER, H.; PETIT, C.; SCHMITT, A. and KIENNEMANN, A. Characterisation of the solid solution $\text{La}(\text{Ni-Fe})\text{O}_3$ prepared via a sol-gel related method using propionic acid. J. Mater. Science. 34, (1999) p. 4121 – 4127

RICHARDSON, J. T. and PARYPATYADAR, S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. Appl. Catal. 61, (1990) p. 293 – 309

RIVAL, O.; GRANDJEAN, B. P. A.; GUY, C.; SAYARI, A. and LARACHI, F. Oxygen-free methane aromatization in a catalytic membrane reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 40, (2001) p. 2212 – 2219

ROSS, J. R. H.; VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S. and SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. Catal. Today 30, (1996) p. 193 – 199

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalysis and large-scale conversion of natural gas. Catal Today 21, (1994) p. 257 – 267

RUCKESNSTEIN, Eli and HU, Yun Hang. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 37, (1998) p.1744 – 1747

S.- TANG; LIN, J.; TAN, K. L. Pulse-MS studies on CH₄/CD₄ isotope effect in the partial oxidation of methane to syngas over Pt/a-Al₂O₃. Catal. Letters 55, (1998) p. 83 – 86

SANFILIPPO, D.; MICHELI, E.; MIRACCA, I. and TABLIAGUE, L. Oxygenated synfuels from natural gas. Petroleum Technology Quarterly, Spring (1998) p. 87 – 95

SAINT-JUST, J.; BASSET, J. M.; BOUSQUET, J. et MARTIN, A. Le gaz naturel matière première pour l' avenir. La recherche Vol. 21, No. 222 (1990) p. 732 – 738

SCHUURMAN, Y.; MARQUEZ-ALVAREZ, C.; KROLL, V. C. H. and MIRODATOS, C. Unraveling mechanistic features for the methane reforming by carbon dioxide over different metals and supports by TAP experiments. Catal. Today 46, (1998) p. 185 – 192

SEGADAES, A. M. Non-stoichiometric La_(1-x)NiO_(3-d) perovskites produced by combustion synthesis. J. Mater. Science. 9-10, (1999) p. 2505 – 2510

SKRZYPEK, J.; LACHOWSKA, M. and SERAFIN, D. Methanol synthesis from CO₂ and H₂: Dependence of equilibrium conversions and exit equilibrium concentrations of components on the main process variables. Chem. Eng. Sci, Vol.45, No. 1 (1990) p. 89 – 96

SMART, Lesley and MOORE, Elaine. Introduction à la chimie du solide. Ed. Masson, París, 1990

SOBACCHI, M. G.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A.; KENNEDY, L. A. AHMED, S. and KRAUSE, T. Experimental assessment of a combined plasma

catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels. International Journal of Hydrogen Energy 27, (2002) p. 635 – 642

STERRETT, J. S. and McLIVRIED, H. G. Kinetics of the oxidative dehydrogenation of butene to butadiene over a ferrite catalyst. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. Vol 13, No. 1 (1974) p. 54 – 58

TAKANO, A.; TAGAWA, T. and GOTO, S. Carbon dioxide reforming of methane on supported nickel catalysts. J. Chem. Eng. of Japan Vol. 27, No. 6 (1994) p. 727 – 731

TANG, S. B.; QIU, F. L. and LU, S. J. Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO₂. Catal. Today 24, (1995) p. 253 – 255

TOMISHIGE, K.; MATSUO, Y.; SEKINE, Y. and FUJIMOTO, K. Effective methane reforming with CO₂ and O₂ under pressurized condition using NiO-MgO and fluidized bed reactor. Catal. Communications 2, (2001) p. 11 – 15

TOMISHIGE, K.; YAMAZAKI, O.; CHEN, Y.; YOKOYAMA, K.; LI, X. and FUJIMOTO, K. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane. Catal. Today 45, (1998) p. 35 – 39

TSIAKARAS, P.; ATHANASIOU, C.; MARNELLOS, G.; STOUKIDES, M.; ELSHOF, J. E.; BOUWMEEESTER, H. J. M. Methane activation on a La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite catalytic and electrocatalytic results. Appl. Catal. A: General 169, (1998) p. 249 – 261

TSUJI, M.; KODAMA, T.; YOSHIDA, T.; KITAYAMA, Y. and TAMAURA, Y. Preparation and CO₂ methanation activity of an ultrafine Ni(II) ferrite catalyst. J. of Catal. 164, (1996) p. 315 – 321

TWIGG, Martin V. Catalyst Handbook 2d. Ed. Edited by Manson Publishing, London (1997)

URRESTA ARAGON, Julian D. Conversion Sélective de Gaz Carbonique en Alcools et Hydrocarbures en Présence de Catalyseurs a Base de Molybdène. Thèse de Doctorat à l' Université de Poitiers (1995)

VALDERRAMA, G. Rapport de Stage au Laboratoire de Chimie XI à l' Université de Poitiers (1999)

VALDERRAMA, G.; TATIBOUËT, J. M.; BARRAULT, J.; MARTINEZ, F. and GOLDWASSER, M. Reformación seca de metano sobre óxidos tipo perovskita. En: Memorias del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre 2002, Isla Margarita, Venezuela, p. 227 – 232

VEDRINE, J. C. Molecular approach to active site on metallic oxides for partial oxidation reactions. En: 3rd. World Congress of Oxidation Catalysts: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 100, (1997) p. 61 – 77

VERMERIEN, W.J.M.; BLOEMA, E. and JACOBS, P.A. Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane. Catal. Today 13, (1992) p. 427 – 436

VOORHOEVE, R. J.H. Advanced Materials in Catalysis. Edited by. BURTON, James J. and GARTEN, Robert L. Academic Press, London, 1977, p. 129 – 180.

WACHOWSKI, L.; ZIELINSKI, S. and BUREWICZ, A. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 106, (1989) p. 217 – 225

WANG, Sh. and LU, G. Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. Appl. Catal. A: General 169, (1998) p. 271 – 280

WANG, Sh. and LU, G. Q. (Max). Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition on Ni/g-Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄. J. Chem. Technol. Biotechnol. 75, (2000) p. 589 – 595

WANG, Ye and OTSUKA, Kiyoshi. Catalytic oxidation of methane to methanol with H_2 - O_2 gas mixture at atmospheric pressure. J. of Catal. 155 (1995) p. 256-267

WENDER, Irving. Reactions of synthesis gas. Fuel Process. Technol. 48, (1996) p. 189 - 297

WENG, L. T.; RUIZ, P. and DELMON, B. Classification of the roles of oxides as catalysts for selective oxidation of olefins. En: New Developments in selective oxidation by heterogeneous catalysis - Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 42, (1992) p. 399 - 413

WIDJAJA, H.; SEKIZAWA, K.; EGUCHI, K. and ARAI, H. Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion. Catal. Today 47, (1999) p. 95 - 101

WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRAWCZYNSKI, J.; GRABOWSKA, H. and MISTA, W. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. Appl. Catal. A: General 210, (2001) p. 263 - 269

WU, Y; KAWAGUCHI, O. and MATSUDA, T. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide on $LaBO_3$ (B = Co, Ni, Fe, Cr) catalysts. Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, (1998) p. 563 - 572

XU, SH and THOMSOM, W. J. Perovskite-type oxide membranes for the oxidative coupling of methane. AIChE J. 43, (1997) p. 2731 - 2740

YAN LIU; TIEXIN CHENG; DONGMEI LI; PENGBO JIANG; JUNXIA WANG; WENXIANG LI; YINGLI BI and KAIJI ZHEN. Studies on the stability of a $La_{0.8}Pr_{0.2}NiAl_{11}O_{19}$ catalysts for syngas production by CO_2 reforming of methane. Catal. Letters 85, (2003) p. 101 - 107

YANG. Y. Methane Conversion and reforming by non-thermal plasma on pins. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002), p. 5918 - 5926

YAO, S. L.; OKUMOTO, M.; NAKAYAMA, A. and SUZUKI, E. Plasma reforming and coupling of methane with carbon dioxide. *Energy & Fuels* 15, (2001) p. 1295 – 1299

YONG LU; JINZHEN XUE; CHANGCHUN YU; YU LIU and SHIKONG SHEN. Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over nickel on alumina catalyst. *Appl. Catal. A: General* 174, (1998) p. 121 – 128

ZHANG, X.; LEE, C. S. M. and MINGOS, M. P. Carbon Dioxide Reforming of Methane with Pt Catalysts using microwave dielectric heating. *Catal. Letters* 88, (2003) p. 129 – 139

ZHANG, Z.; VERYKIOS, X.E.; MC.DONALD S.M and AFFROSSMAN, S. Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts. *J. Phys. Chem.* 100, (1996) p. 744– 754

ZHENG XU; YUMIN LI; JIYAN ZHANG; LIU CHANG; RONGQI ZHOU and ZHANTING DUAN. Bound-state Ni species– a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Appl. Catal. A: General* 210, (2001) p. 45 – 53

ZHENG XU; YUMIN LI; JIYAN ZHANG; LIU CHANG; RONGQI ZHOU and ZHATING DUAN. Ultrafine NiO-La₂O₃-Al₂O₃ aerogel: a promising catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Appl. Catal. A: General* 213, (2001) p. 65 – 71

ZHONG-WEN LIU; KI-WON JUN; HYUN-SEOG ROH; SEUNG-CHAN BAEK and SANG-EON PARK. Pulse study on the partial oxidation of methane over Ni/θ-Al₂O₃. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 189, (2002) p. 283 – 293

ZHU, J.; ZHANG, D. and KING, K.D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel* 80, (2001) p. 899 – 905

ZOLTAI, Tibor and STOUT, James. Mineralogy: Concepts and Principles. Ed. McMillan Publishing Company, New York, 1984

Sitio web del Banco Mundial: <http://www.worldbank.org/html/fpd/energy/>

Sitio web del Instituto de Física y Química de los materiales de Strasburg: www-icms.u-strasbg.fr/gmi/research/research-fr.html

Sitio web del Ministerio de Minas y Energía de Colombia: www.minminas.gov.co

ANEXO A

DOCUMENTOS DE SOPORTE DEL PROGRAMA PCP
“ CATÁLISIS Y GAS NATURAL”



UNIVERSITÉ de PAU
et des
PAYS de l'ADOUR

PROGRAMME de COOPERATION POSTGRADUÉE FRANCE - COLOMBIE

ATTESTATION D'INVITATION

Je soussigné Michel ROQUES, coordonnateur des Programmes PCP Venezuela & Colombie et Directeur de l'ENSGTI à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, certifie que :

Monsieur Alexander MENESES
Né le 10 Décembre à Ocana - Colombie
De nationalité colombienne

effectue en France une mission dans le cadre du Programme de Coopération Post-gradué « Catalyse et Gaz » sous la direction du Professeur Joël Barrault.

Dans le cadre de l'accord de coopération régissant les PCP, Monsieur Alexander MENESES bénéficie :

- d'une indemnité de séjour du Ministère des Affaires Etrangères d'un montant de 32 000 francs.
- d'une couverture sociale et responsabilité civile par affiliation à Assistance Etudiants (70, rue Mouffetard - 75005 PARIS Tel : 01 42 17 00 20 / Fax : 01 43 31 75 46).

Pour faire valoir ce que de droit,



Fait à Pau,
le 19/09/2000


Michel ROQUES
Coordonnateur Programmes
PCP Venezuela & Colombie

ANEXO B

LISTADO DE PUBLICACIONES LOGRADAS CON LOS RESULTADOS DE LA TESIS:

1. BATIOT, C.; VALDERRAMA, G.; MENESES, A.; BARRAULT, J. and TATIBOUËT, J.M. “ Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃” , Applied Catalysis A: 248 (2003) p. 143 - 151.

2. BATIOT, C.; VALDERRAMA, G.; MENESES, A.; BARRAULT, J. and TATIBOUËT, J.M. “ Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as started material” , Memorias del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Septiembre 2002, Isla Margarita, Venezuela

3. BATIOT, C.; VALDERRAMA, G.; MENESES, A.; MARTINEZ, F.; BARRAULT, J. and TATIBOUËT, J.M. “ Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as started material” 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, June 1- 6, 2003

Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃

C. Batiot-Dupeyrat^{a,*}, G. Valderrama^a, A. Meneses^b, F. Martinez^a,
J. Barrault^a, J.M. Tatibouët^a

^a Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR CNRS 6503, Université de Poitiers, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers,
40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

^b Escuela de Ingeniería Química, CICAT, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga A.A. 678, Colombia

Received 28 December 2002; received in revised form 13 February 2003; accepted 13 February 2003

Abstract

The perovskite type oxide LaNiO₃ was used as starting material for the CO₂ reforming of methane. The reaction was studied by a pulse technique using a CH₄/CO₂ ratio close to one, in order to understand the catalyst behavior. LaNiO₃ was reduced prior to the reaction by temperature programmed reduction (TPR) under hydrogen. The catalyst was thus composed of La₂O₃ and Ni⁰. We have shown that good catalytic performances were obtained at 700 °C and 800 °C. At 800 °C all the CH₄ was transformed whereas the CO₂ conversion reached 92% with a H₂/CO ratio equal to 0.91. The crystallographic phases present after catalyst stabilization by the reaction depends on the reaction temperature. At 800 °C the only phases present are La₂O₃ and metallic nickel whereas at 700 °C the spinel phase La₂NiO₄ was identified leading to the conclusion that the CO₂ reforming of CH₄ involve consecutive reactions occurring simultaneously in our experimental conditions:



© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Pulse; Temperature programmed reduction; Spinel phase

1. Introduction

The CO₂ reforming of methane has been intensively studied since it produces synthesis gas, which can be used for the production of liquid hydrocarbons in the Fischer–Tropsch reaction [1] or in the production of methanol. Since the reaction give syngas with H₂/CO ratio close to one, whereas Fischer–Tropsch reactions require an H₂/CO ratio of about 2, a combination of reactions is practiced. Indeed, the CO₂ reforming of

methane combined with the steam reforming and/or partial oxidation provide a suitable H₂/CO ratio [2]. Moreover, this reaction can be used in some plant favorable circumstances (disponibility of heat) to transform effluent containing CO₂ into valuable feedstock. Numerous supported metal catalysts are reported to be active for the reaction. Among them nickel-based catalysts [3–6] and supported noble metal catalysts (Rh, Ru, Ir, Pd and Pt) [7–9] give good performances in terms of methane conversion and selectivity to synthesis gas. However, the main problem is the coke formation leading to catalyst deactivation, especially on Ni catalysts. A high dispersion of the metal species over the support can reduce the coke formation [10]. Metal supported catalysts are conventionally prepared

* Corresponding author. Tel.: +33-5-49-45-35-40;
fax: +33-5-49-45-33-49.
E-mail address: catherine.batiot.dupeyrat@univ-poitiers.fr
(C. Batiot-Dupeyrat).

by impregnation of an aqueous solution of a metal salt followed by drying, calcination and/or reduction, but this method is generally not fully reproducible, the metal being poorly distributed on the surface. A method using nickel precursors with a well-defined structure ($\text{BaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$) has been described by Shiozaki et al. [11]. This method called “solid phase crystallization (spc) method” allows to prepare catalyst with well-dispersed nickel particles, Ni precipitating to the surface under reducing atmosphere. We report here the results obtained by using the perovskite type mixed oxide LaNiO_3 as started material for the CO_2 reforming of CH_4 . For that purpose a pulse technique was used. The behavior of LaNiO_3 under reducing atmosphere (H_2) was also investigated by temperature programmed reduction (TPR) experiments.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

The perovskite type oxide LaNiO_3 was prepared by the “explosion method” [12]. Glycine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) was added to an aqueous solution of metal nitrates in order to get a ratio $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3 = 1$. The resulting solution was slowly evaporated until a vitreous material was obtained, and then calcined at 250°C for 1 h. During this calcination, a fast exothermic reaction occurs, yielding to the formation of a powdered precursor still containing carbonaceous species. A calcination at 700°C for 6 h eliminates all the remaining carbon.

2.2. Characterization

The catalysts were characterized by powder X-ray diffraction using a Siemens D-500 diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ -radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) at 40 kV, 30 mA. The diffraction patterns were recorded in the 2θ values range 10 – 95° with a step size of 0.01° and 1 s per step. In situ powder X-ray studies were also performed. The samples were heated under He , H_2 , CH_4 or $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ from room temperature to 700°C or 800°C at a rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Diffractograms were recorded at different temperatures in order to determine the temperature at which the phases transformations occur.

Transmission electron microscopy (TEM) was carried out on a Philips CM120 instrument equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDX).

2.3. TPR–TPO

Prior to the experiments the samples were heated at 600°C for 2 h under argon.

Temperature programmed reduction experiments were carried out in a quartz reactor loaded with 50 mg of catalyst. Pulses of hydrogen ($12 \mu\text{mol H}_2$) were injected each 2 min while the temperature was risen from ambient to 900°C at the rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$. The TPR experiments were followed by temperature programmed oxidation (TPO) in order to study the reversibility of the reduction. After the reduced sample was cooled to room temperature, it was then exposed to oxygen pulses diluted with helium. The temperature program was the same as described for TPR experiments.

2.4. CO_2 reforming of methane

The reaction was performed by a pulse method, about $4.1 \mu\text{mol}$ of a stoichiometric mixture of methane and carbon dioxide ($\approx 2 \mu\text{mol}$ of each component) was injected each 8 min in a carrier gas ($\text{He} = 20 \text{ ml}/\text{min}$) passing continuously through a 50 mg catalyst bed. The temperature was increased from room temperature to 700°C or 800°C at a rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$. and then maintained at this temperature for several hours. The products were analyzed by on-line mass spectrometry. The detection limit can be estimated to $0.04 \mu\text{mol}$ according to the intensity of the signal measured by the MS, it corresponds to 1% of the total amount detected.

A TPO was performed after the reaction, in order to verify if a carbon deposition has occurred on the catalyst surface. The deviation of carbon balance, checked for each pulse during the experiments, never exceeded 10%, remaining in the error interval of the analysis method.

3. Results

3.1. LaNiO_3 behavior in an inert atmosphere

In order to study the effect of the heating temperature over LaNiO_3 , the catalyst was heated from

room temperature to 900 °C under helium. We have shown by XRD that the perovskite structure was preserved at this temperature. However, when the catalyst was heated under helium at a temperature higher than 900 °C a phase transformation occurred leading to the formation of the oxide phases NiO and spinel-type La_2NiO_4 easily detected by XRD. Metallic nickel and La_2O_3 were probably formed at the same time but in a too low concentration to be detected by XRD.

A TPO performed immediately after the heat treatment has shown a very low oxygen consumption corresponding probably to the oxidation of metallic nickel.

3.2. Temperature programmed reduction (TPR)

In order to obtain information about the behavior of LaNiO_3 under reductive atmosphere, TPR were performed by injecting a series of pulses of hydrogen. The sample was heated under argon at 600 °C prior to the reduction reaction. Three peaks can be observed, the main peak being obtained at high temperature, around 630 °C (Fig. 1). An in situ XRD measurement under hydrogen atmosphere showed successive changes in the perovskite structure. The first reduction step corresponds to the formation of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ according to the reaction:



The second step corresponds to the formation of the spinel phase La_2NiO_4 between 600 °C and 650 °C:

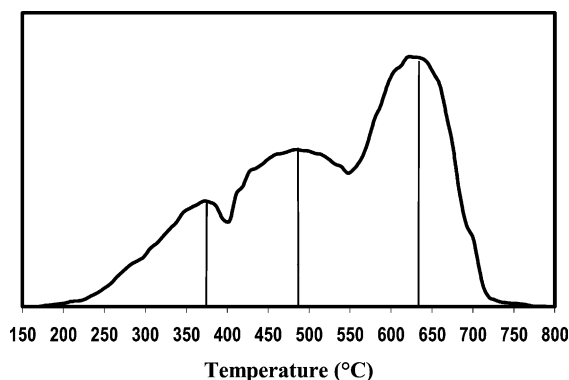
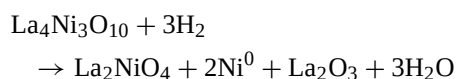
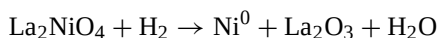


Fig. 1. TPR profile of the perovskite LaNiO_3 .

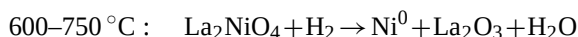
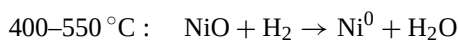
The catalyst was completely reduced between 680 °C and 750 °C:



The profile of the TPR experiments suggests that a complete reduction of LaNiO_3 into La_2O_3 and metallic Ni has proceeded at 780 °C. Nevertheless, the amount of hydrogen consumed during the reduction reaction was lower than the expected one. The calculation were based on the stoichiometric formula LaNiO_3 , but we can assume according to the works of Wachowski et al. [13] that a deviation from the oxygen stoichiometry exists, the formula for the starting material would be then LaNiO_{3-x} . Moreover, the initial outgassing treatment at 600 °C could be responsible for a certain degree of reduction with formation of anion vacancies [14].

Temperature programmed oxidation was performed until 780 °C after the TPR experiment. A XRD analysis has revealed only two phases, the spinel phase La_2NiO_4 and nickel oxide NiO after more than 70 pulses of O_2 , showing that the perovskite structure cannot be restored by direct oxidation of La_2O_3 and Ni^0 in our experimental conditions.

A series of three redox cycles (TPR followed by TPO) was performed on the perovskite oxide LaNiO_3 leading to the formation of NiO and the spinel-type phase La_2NiO_4 . A TPR was then performed over the resulting materials. The phase transformation was checked by in situ XRD. The results have shown that metallic nickel is formed at 550 °C while no more NiO was detected. At 600 °C, La_2O_3 begins to be detected whereas the lines belonging to the spinel phase La_2NiO_4 start to disappear. At 750 °C only the patterns corresponding to La_2O_3 and Ni^0 are visible. The reduction of La_2NiO_4 and NiO proceed successively in a different range of temperature as it follows:



3.3. CO_2 reforming of methane over LaNiO_3 as started material

Prior to the reaction the LaNiO_3 samples were reduced by TPR under hydrogen, the temperature being raised until 780 °C. After cooling an equimolar

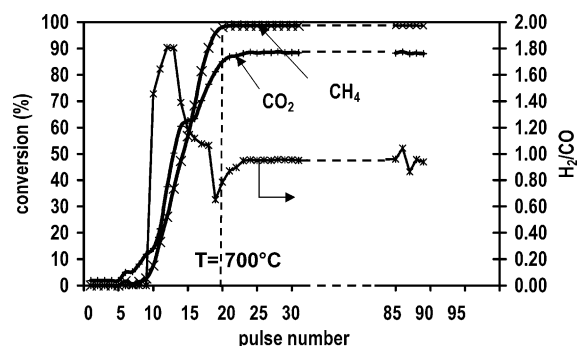


Fig. 2. CH₄, CO₂ conversion, H₂/CO ratio versus the number of pulses; reaction temperature: 700 °C.

mixture of CO₂ and CH₄ was introduced by pulses over LaNiO₃. The influence of the temperature reaction, 700 °C and 800 °C, were studied (Figs. 2 and 3).

The reaction behavior in function of the number of pulses injected on the catalyst can be roughly separated into three domains.

The first domain, corresponding to the temperature range 350–550 °C (pulses 10–16) is characterized by a CO₂ adsorption or the formation of carbonate species such as La₂O₂CO₃ and a CH₄ cracking according to the reaction: CH₄ → C_{surf} + 2H₂ (H₂/CO ratio >1). The second domain (pulses 19–22) corresponds mainly to the formation of syngas with a H₂/CO ratio lower than one. In the third domain (pulses higher than 23) the CH₄ and CO₂ conversions are almost stable, the CH₄ conversion remaining always higher than those of CO₂, the H₂/CO ratio being close to one. A similar behavior is observed at 800 °C (Fig. 3). The results are summarized in the Table 1.

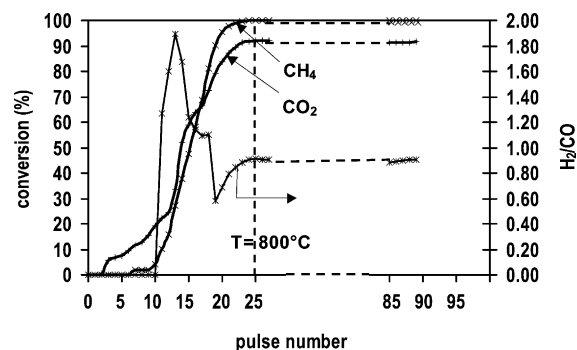


Fig. 3. CH₄, CO₂ conversion, H₂/CO ratio versus the number of pulses; reaction temperature: 800 °C.

Table 1

CH₄, CO₂ conversion, H₂/CO ratio at different temperature range

Pulses	T (°C)	H_2/CO	Conversion (%)	
			CH_4	CO_2
Reaction temperature: 700 °C				
10–16	350–550	1.2–1.8	18–50	14–60
19–22	610–700	0.65–0.90	98	86
23–100	700	0.96	98	88
Reaction temperature: 800 °C				
>25	800	0.91	100	92

3.4. Catalyst characterization

3.4.1. XRD analysis

XRD analysis were performed before and after the CO₂ reforming of methane in order to observe the phase transformation of the perovskite. Fig. 4 shows that:

- after reaction at 800 °C, the only phases detected are metallic nickel and La₂O₃, corresponding to the phases observed after reduction of LaNiO₃ by hydrogen in TPR experiments, i.e. the same as at the beginning of the pulses reaction;
- after reaction at 700 °C, the predominant phases are metallic nickel and the spinel-type phase La₂NiO₄. This result shows that an oxidation from Ni⁰/La₂O₃ to La₂NiO₄ occurs during the reaction performed at 700 °C.

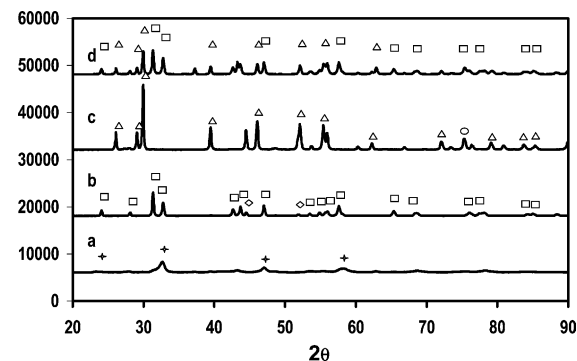


Fig. 4. XRD analysis of the material before reaction (a), after reaction at 700 °C (b), after reaction at 800 °C (c), after pulses of CO₂ at 700 °C (d); (Δ) La₂O₃, (□) La₂NiO₄, (+) LaNiO₃, (◇) Ni.

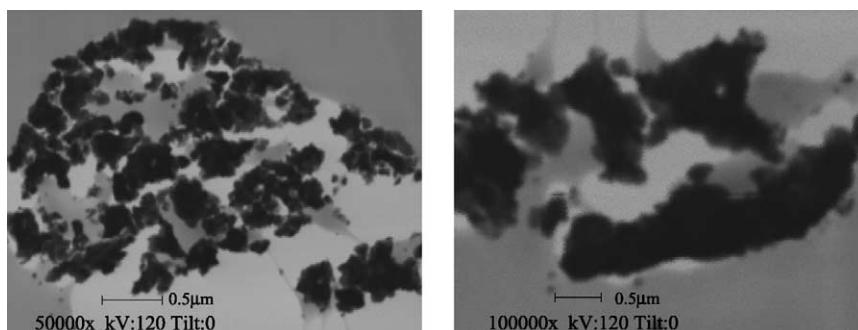


Fig. 5. STEM image of LaNiO_3 calcined at 700°C before the reaction.

3.4.2. Electron microscopy experiments

The surface modifications of the catalysts have been studied by TEM and STEM. The Fig. 5 shows a STEM image of LaNiO_3 calcined at 700°C . An homogeneous phase is visible which corresponds to LaNiO_3 . After reaction at 700°C (Fig. 6) a change has occurred on the surface: particles of metallic nickel are clearly visible with a size in the range 70–80 nm. These particles can be differentiated from the main La–Ni–O phase which likely corresponds to the spinel phase La_2NiO_4 identified by the XRD measurements.

A combination of STEM and EDX was used in order to visualize the localization of nickel, a cartography is thus obtained. Fig. 7 shows that after reaction at 700°C lanthanum is located in the same area as nickel

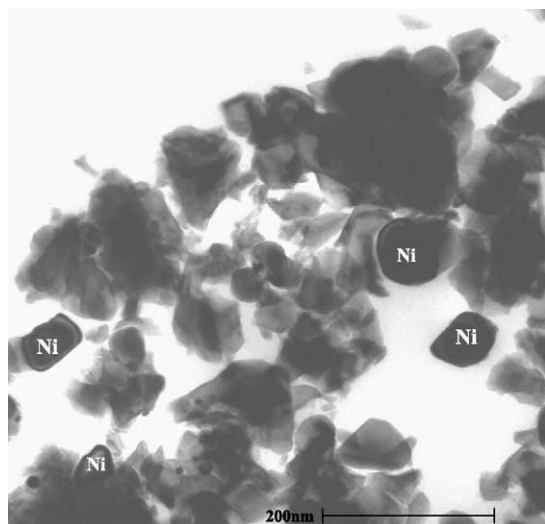


Fig. 6. STEM image of LaNiO_3 after reaction at 700°C .

corresponding to the spinel-type phase La_2NiO_4 . Nevertheless, some isolated particles of nickel have been identified (in the circle).

After reaction at 800°C lanthanum map does not match the nickel map, showing that the spinel-type phase is not present (Fig. 8), as shown by the XRD analysis (Fig. 4c). The catalyst is then formed by metallic nickel particles supported on lanthanum oxide La_2O_3 .

4. Discussion

The TPR experiments have shown that the formation of different phases is due to the nickel reduction with the formation of increasing amount of metallic nickel. The perovskite LaNiO_3 is reduced under hydrogen atmosphere in three steps. The first reduction step ($200\text{--}500^\circ\text{C}$) corresponds to the formation of the $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ phase. The second step ($600\text{--}650^\circ\text{C}$) leads to the formation of the spinel-type phase La_2NiO_4 as identified by XRD. The total reduction of Ni is obtained at temperatures between 680°C and 750°C with formation of La_2O_3 .

The $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ sample obtained after TPR until 780°C , leads under TPO oxidative conditions until 780°C to the formation of a mixture of nickel oxide NiO and a spinel-type phase La_2NiO_4 . The perovskite structure was not restored. These results are consistent with those published by Fierro et al. [14] who found that the perovskite structure was only partially restored by oxidation under air at 700°C of a $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ sample which was previously calcined at 700°C before reduction.

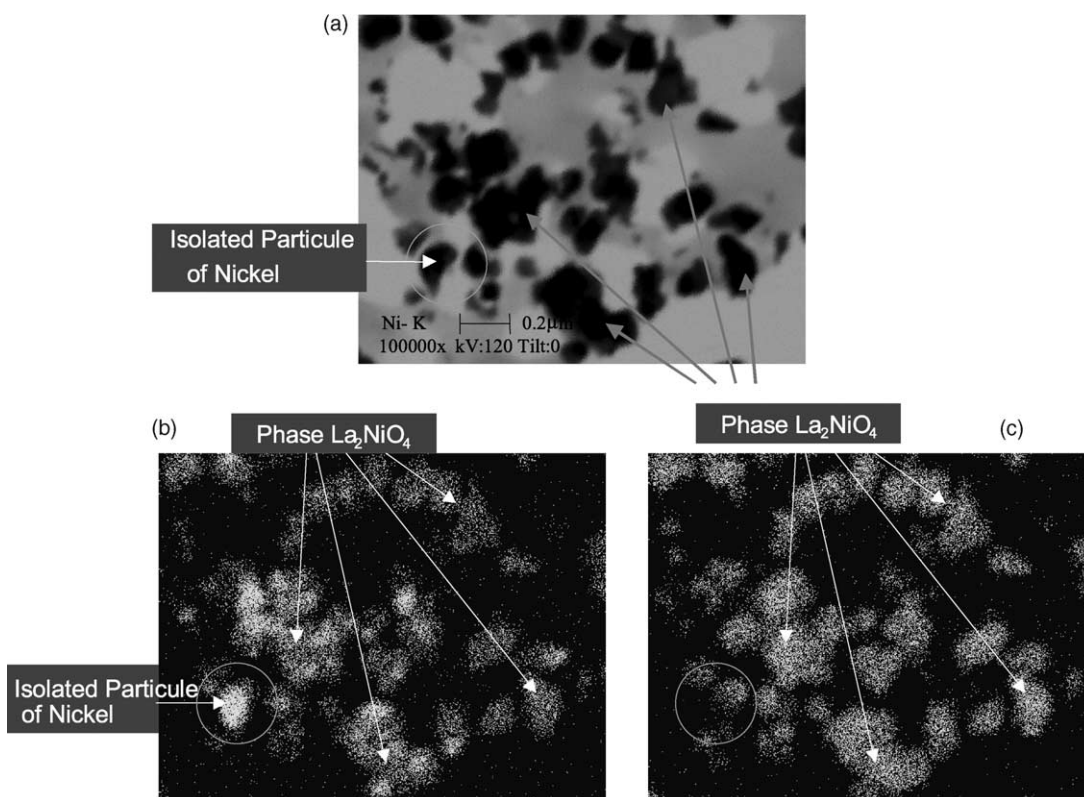


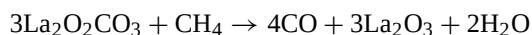
Fig. 7. Micrography of LaNiO_3 after reaction at 700°C . (a) STEM image, (b) cartography of nickel, (c) cartography of lanthanum.

The perovskite LaNiO_3 was reduced by TPR under hydrogen until 780°C , prior to start the reaction. We can assume that the perovskite phase was completely reduced during the TPR step, thus the starting catalytic material for the reaction of CO_2 reforming of CH_4 was composed of La_2O_3 and metallic nickel. After cooling under He, pulses of an equimolecular mixture CH_4/CO_2 were injected on the catalyst each 8 min, whereas the temperature was increased at a rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

In the temperature range $350\text{--}550^\circ\text{C}$ (pulses 10–16) a CO_2 consumption occurs which could be due to the transitory formation of lanthanum oxycarbonate as demonstrated by Zhang et al. [15] and Le Van et al. [16] by infrared spectroscopy. The CO_2 consumption was accompanied by a CH_4 cracking according to the reaction: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{surf.}} + 2\text{H}_2$ leading then to a H_2/CO ratio higher than 1. When the temperature reaches 610°C and until 700°C (three pulses) a transitory be-

havior was observed, characterized by a H_2/CO ratio lower than one.

The amount of hydrogen and CO formed, and the carbon and oxygen balance show unambiguously the formation of H_2O . Moreover, the high amount of CO detected could not result only from CO_2 reduction by the reaction of reforming. Consequently we can propose that an other reaction proceeds at 610°C in addition to the main reaction of CO_2 reforming of CH_4 . The lanthanum carbonate species (oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ or surface carbonate species) can react with CH_4 to form CO and H_2O , according to the following global reaction:



This hypothesis is corroborated by the work of Le Van et al. [16] who showed that lanthanum oxycarbonate (in absence of CO_2 in the gas phase) begins to decompose before 650°C . The preceding reaction

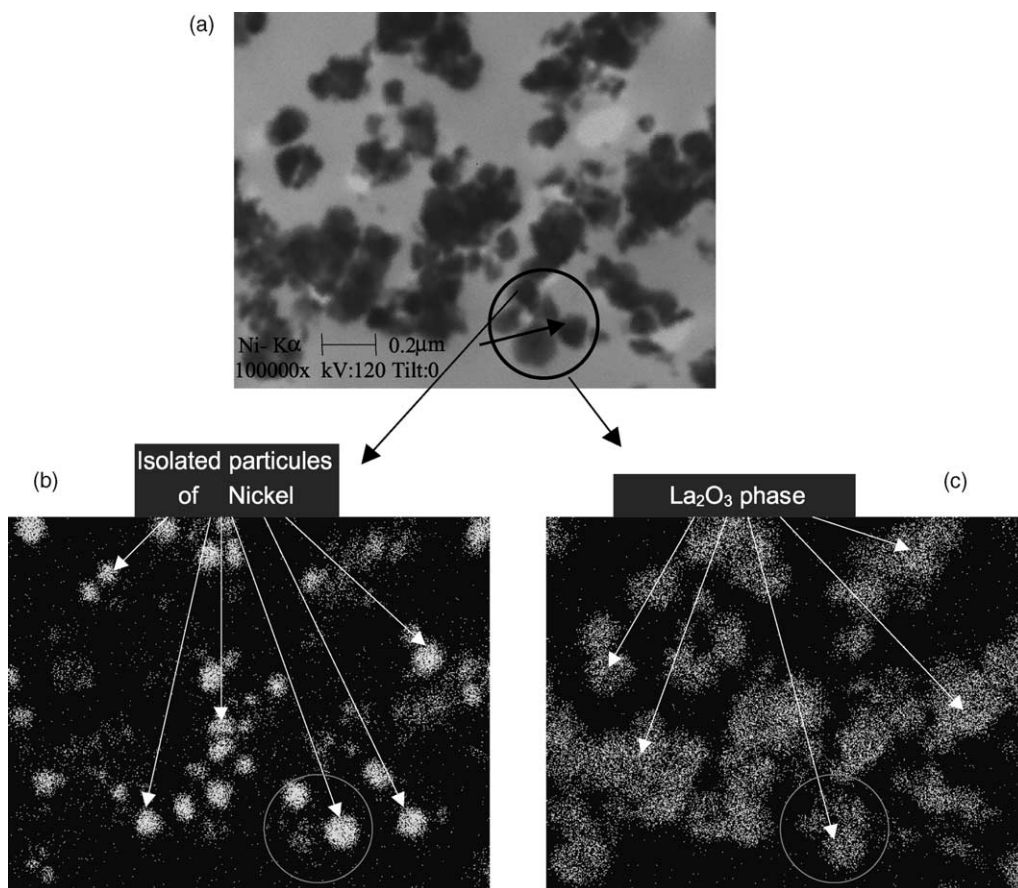


Fig. 8. Micrography of LaNiO_3 after reaction at 800°C . (a) STEM image, (b) cartography of nickel, (c) cartography of lanthanum.

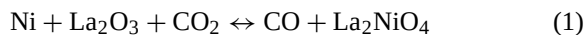
implies that the methane could react directly with the surface carbonate species belonging to the oxycarbonate phase or adsorbed on the catalyst surface. The participation of methane in this secondary reactions has been evidenced by injecting at 610°C a pulse of CH_4 (without CO_2) instead of the CH_4/CO_2 mixture. A CO formation was detected corresponding to 20% of the CH_4 introduced.

After stabilization of the reaction (about 25 pulses) the CH_4 conversion is about 98% at 700°C and close to 100% at 800°C , the CO_2 conversion remaining always lower than the CH_4 one and the H_2/CO ratio being slightly lower than 1. These observations could be explained by a low amount deposit of coke at the surface of the catalyst. According to a 10% of CH_4 transformation into coke ($\text{C} + \text{H}_2$) as expected from the difference between CH_4 and CO_2 conversions at

700°C , the total amount of C deposited on the surface of the catalyst would be equal to only $8\ \mu\text{mol}$ after 80 pulses. The absence of CO or CO_2 formation by injection of oxygen pulses after 80 pulses of the CH_4/CO_2 mixture shows that the coke formation does not occur in significant quantity. The addition of oxygen pulses just after the reaction shows that in a first step only the reoxidation of the catalyst proceeds by complete consumption of the O_2 pulse, followed by the formation of traces amount of CO, in a too low concentration to be quantify.

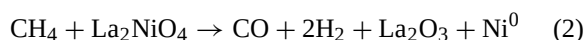
The XRD analyses have revealed a different behavior of the catalyst depending on the reaction temperature. We have shown that before reaction the catalytic phases was composed of La_2O_3 and metallic Ni. After reaction at 800°C no changes were detected whereas after reaction at 700°C the phases present

were the spinel La_2NiO_4 and Ni^0 suggesting that the phase transformation would result from the reaction of CO_2 with La_2O_3 and Ni according to the following reaction:

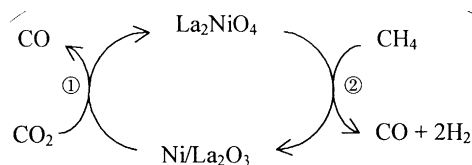


In order to confirm this hypothesis a series of CO_2 pulses (without CH_4) was introduced at 700°C over the catalyst (La_2O_3 , Ni , LaNiO_3). XRD analysis (Fig. 4d) shows that the spinel phase La_2NiO_4 was detected confirming the phase transformation to La_2NiO_4 at 700°C by CO_2 reaction. The spinel phase La_2NiO_4 formation implies the migration of Ni atoms from Ni^0 particles toward La_2O_3 or, more likely the presence of ultra dispersed Ni^0 particles or isolated Ni species (not detectable by microscopy) able to easily react with La_2O_3 and CO_2 to form the spinel phase La_2NiO_4 and CO .

This important result shows that the spinel phase La_2NiO_4 or a surface compound with the same stoichiometry could be considered as a reaction intermediate. The CH_4 reforming by CO_2 would proceed by a two step mechanism, the first step being the CO_2 activation (reaction (1)) with CO and La_2NiO_4 compound formation and the second step the reduction of La_2NiO_4 by CH_4 according to



The CH_4 reforming by CO_2 would then proceed according to the following catalytic cycle:



According to this behavior the respective amount of La_2NiO_4 and $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ present during the reaction will depend on the reaction which is the rate limiting step (rds) of the catalytic cycle. If the reaction (1) is the rds, as expected at 800°C , only $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ will be visible, whereas if it is the reaction (2), the La_2NiO_4 phase will be the main phase present in the catalyst, as observed at 700°C .

5. Conclusion

The reduction of LaNiO_3 by TPR under hydrogen from 25°C to 780°C follows three steps involving the formation of the spinel phase La_2NiO_4 in the temperature range 600 – 650°C . At 780°C the phases present were La_2O_3 and Ni . When pulses of a mixture of CH_4 and CO_2 in stoichiometric proportions are introduced over the catalyst at 700°C , the first step is a CO_2 adsorption and a CH_4 cracking in the temperature range: 350 – 550°C . In a second step the CO_2 reforming of CH_4 is transitory accompanied by a reverse water gas shift reaction. Finally, after stabilization of the reaction (about 25 pulses) good performances are obtained in terms of CH_4 and CO_2 conversion and in terms of selectivity to syngas. However, a low carbon deposit probably occurs at the surface of the catalyst but no catalyst deactivation was observed even after 90 pulses of $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$. After the catalytic behavior be stabilized at 800°C the phase present were La_2O_3 and Ni^0 which correspond to the phases present at the beginning of the reaction. When the reaction was performed at 700°C the phase identified were the spinel LaNiO_4 and Ni^0 . A mechanism involving the partial reoxidation of $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni}^0$ into a La_2NiO_4 species by reaction with CO_2 (which is reduced to CO) followed by reduction of La_2NiO_4 species (to $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni}^0$) by CH_4 was proposed to explain the presence of the different observed crystallographic phases and the formation of the $\text{CO} + \text{H}_2$ mixture.

References

- [1] D.L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 16 (1977) 155.
- [2] B. Jager, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 25.
- [3] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* 21 (1994) 571.
- [4] Z. Zhang, X.E. Verykios, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 71.
- [5] Z. Zhang, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A* 138 (1996) 109.
- [6] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, *Appl. Catal. A* 183 (1999) 273.
- [7] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* 61 (1990) 293.
- [8] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetman, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature* 352 (1991) 225.
- [9] F. Solymosi, G. Kutsan, A. Erdöhelyi, *Catal. Lett.* 11 (1991) 149.
- [10] C.H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 24 (1982) 67.

- [11] R. Shiozaki, A.G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 701.
- [12] R. Pechini, US Patent no. 3,330,697 (1967).
- [13] L. Wachowski, S. Zielinski, A. Burewicz, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 106 (3) (1981) 217–225.
- [14] J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca, *J. Catal.* 93 (1985) 83–91.
- [15] Z. Zhang, X.E. Verykios, S. MacDonald, S. Affrossman, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 744.
- [16] T. Le Van, M. Che, J.M. Tatibouët, M. Kermarec, *J. Catal.* 142 (1993) 18.

PULSE STUDY OF CO₂ REFORMING OF METHANE OVER LaNiO₃ AS STARTING MATERIAL

C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault, J.M. Tatibouët

Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR CNRS 6503, Université de Poitiers, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers. 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex. France. E-mail: cbatiot@univ-poitiers.fr

Abstract

The perovskite type oxide LaNiO₃ was used as starting material for the CO₂ reforming of methane. The reaction was studied by a pulse technique in order to understand the behavior of the catalyst. LaNiO₃ was reduced prior to the reaction by Temperature Programmed Reduction (TPR) under hydrogen. The catalyst was thus composed of La₂O₃ and Ni°. We have shown that good catalytic performances were obtained at 700°C and 800°C. Indeed at 800°C all CH₄ was transformed whereas the CO₂ conversion reached 90% with a H₂/CO ratio equal to 1.16 and without coke formation. The catalytic behavior depends on the reaction temperature, at 800°C the only phases present at the end of the reaction are La₂O₃ and metallic nickel whereas at 700°C the spinel phase La₂NiO₄ was identified leading to the conclusion that the CO₂ reforming of CH₄ involve the following reactions in our experimental conditions : Ni° + La₂O₃ + CO₂ → CO + La₂NiO₄ and CH₄ + La₂NiO₄ → CO + 2H₂ + La₂O₃ + Ni°.

Introduction

The CO₂ reforming of methane has been intensively studied since it produces synthesis gas, which can be used for the production of liquid hydrocarbons in the Fischer-Tropsch reaction [1] or in the production of methanol. This reaction has also a very important environmental implication because both methane and carbon dioxide, which are greenhouse gases, can be converted into valuable feedstock (CO + H₂). Numerous supported metal catalyst are reported to be active for the reaction. Among them, nickel-based catalysts [2-5] and supported noble metal catalysts (Rh, Ru, Ir, Pd and Pt) [6-8] give good performances in terms of methane conversion and selectivity to synthesis gas. We report here the results obtained by using the perovskite type mixed oxide LaNiO₃ as started material for the CO₂ reforming of CH₄. For that purpose a pulse technique was used. The behavior of LaNiO₃ under reducing atmosphere (H₂) was also investigated by Temperature Programmed Reduction experiments (TPR).

Experimental

Catalyst preparation: The perovskite type oxide LaNiO₃ was prepared by the “explosion method” [9]. Glycine (H₂NCH₂CO₂H) was added to an aqueous solution of metal nitrates in order to get a ratio NO₃⁻/NH₃=1. The resulting solution was slowly evaporated until a vitreous

material was obtained, and then calcined at 250°C for one hour. Finally the material was calcined at 700 or 800°C for 6 hours in order to eliminate all the remaining carbon.

Characterization: The catalysts were characterized by powder X-ray diffraction using a Siemens D-500 diffractometer with Cu K α -radiation ($\lambda=1.5418$ Å) at 40kV, 30mA.

TPR: Prior to the experiments the samples were heated at 600°C for 2 hours under argon. Temperature Programmed Reduction (TPR) experiments were carried out in a quartz reactor loaded with 50mg of catalyst. Pulses of hydrogen (12 μ mol H₂) were injected each 2 minutes while the temperature was risen from ambient to 900°C at the rate of 4°C/min.

CO₂ reforming of methane: The reaction was performed by a pulse method, about 12 μ mol of a near stoichiometric mixture of CH₄:CO₂ being injected on 50mg of catalyst each 8 minutes. The temperature was increased from room temperature to 700°C or 800°C at a rate of 4°C/min. The temperature was then maintained at the maximum temperature until CO₂ and CH₄ conversions were stable. The products were analyzed by on-line mass spectrometry. The carbon balance was checked for each pulse during all the experiment.

Results and discussion

Temperature Programmed Reduction (TPR): TPR were performed by injecting a series of pulses of hydrogen. The sample was heated under argon at 600°C prior to the reduction reaction. For the perovskite calcined at 700°C, three peaks can be observed, the main peak being obtained at high temperature, around 630°C (Figure 1).

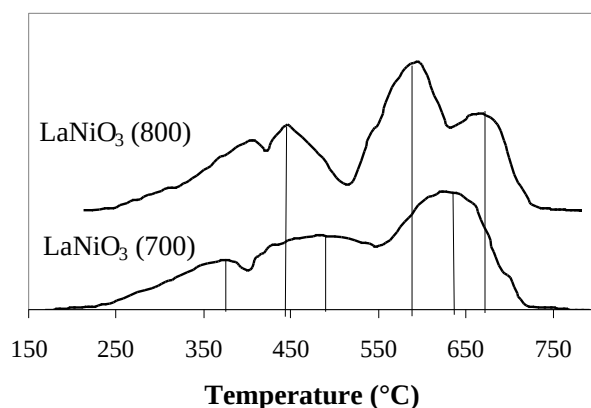


Figure 1 : TPR profile of the perovskite LaNiO₃ calcinated at 700 and 800°C

When the catalyst was calcined at 800°C the main peak is obtained at 600°C. An in-situ XRD measurement under hydrogen showed successive changes in the perovskite structure.

Whatever the temperature of calcination of the perovskite, the first reduction step corresponds to the formation of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ according to: $4\text{LaNiO}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} + \text{Ni}^\circ + 2\text{H}_2\text{O}$

The second step corresponds to the formation of the spinel phase La_2NiO_4 between 600 and 650°C: $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4 + 2\text{Ni}^\circ + \text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, the catalyst was completely reduced between 680 and 750°C: $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^\circ + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

The profile of the TPR experiments suggests that a complete reduction of LaNiO_3 into La_2O_3 and Ni has proceed at 780°C. Nevertheless the amount of hydrogen consumed during the reduction reaction was lower than the expected one. The calculation were based on the stoichiometry of LaNiO_3 , but we can assume, according to the works of Wachowski et al.[10] that a deviation from the oxygen stoichiometry exists, the formula for the starting material would be then LaNiO_{3-x} . Moreover the initial outgassing treatment at 600°C could be responsible for a certain degree of reduction with formation of anion vacancies [11].

Temperature Programmed Oxidation (TPO) was performed until 780°C after the TPR experiment. A XRD analysis has revealed only two phases, the spinel phase La_2NiO_4 and nickel oxide NiO after more than 70 pulses of O_2 , showing that the perovskite structure cannot be restored by direct oxidation of La_2O_3 and Ni° in our experimental conditions.

CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as started material. Prior to the reaction the LaNiO_3 samples were reduced by TPR under hydrogen, the temperature being raised until 780°C. After cooling, an equimolar mixture of CO_2 and CH_4 was introduced by pulses over LaNiO_3 . The reaction temperature was maintained at 700°C until CO_2 and CH_4 conversion were stable.

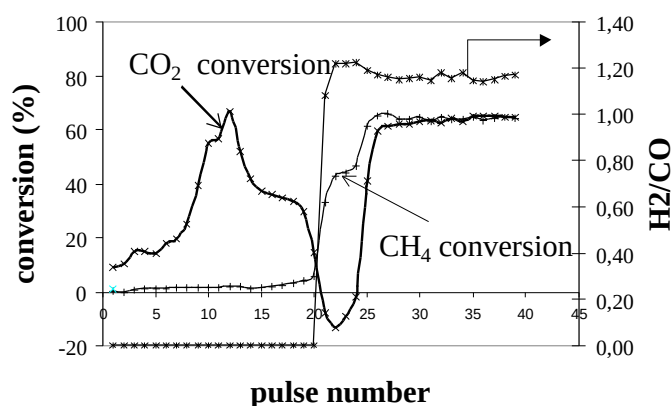


Figure 2 : CH₄ and CO₂ conversions and H₂/CO ratio versus the number of pulses

The reaction behavior in function of the number of pulses injected on the catalyst can be roughly separated into 3 domains as shown in figure 2 and Table 1.

The first domain, corresponding to the temperature rise (pulses 1 to 20) is characterized by a CO₂ adsorption at the surface of the catalyst or the formation of carbonate species such as La₂O₂CO₃. The presence of such carbonates has not been proved but the formation of La₂O₂CO₃ on Ni/La₂O₃ upon exposure to CH₄/CO₂ has been evidenced by Zhang et al. using a FTIR technique [12]. The proportion of La₂O₂CO₃ could be estimated at 25-30% according to the conversion of CO₂. The second domain (pulses 21 to 26) shows a sharp increase in the CH₄ conversion, whereas an excess of CO₂ is transitory observed (negative conversion), before the CO₂ conversion increases until a value slightly lower than those of CH₄. In the third domain (pulses higher than 27) the CH₄ and CO₂ conversions are almost stable, with however a slow increase with the number of pulses. We have shown that carbon monoxide and carbon dioxide can be formed by oxidation of CH₄ at the surface of the catalyst. This conclusion is based on the amount of CO and CO₂ detected during the reaction. Moreover when a series of CH₄ pulses (without CO₂) is introduced at 700°C after RTP and CO₂ adsorption steps the oxidation of CH₄ into CO proceed, the CH₄ conversion into CO was equal to 66% slowly decreasing to 19% after 25 pulses of CH₄. This result show that oxygenated species from the material are available for the methane oxydation into carbon monoxyde. A similar behavior is observed at 800°C.

Table 1 : CH₄, CO₂ conversion, H₂/CO ratio at 700 and 800°C in the 3 domains of reaction

Reaction temperature : 700°C					
pulses	T (°C)	H ₂ /CO	Conversion (%)		C balance (%)*
			CH ₄	CO ₂	
1-20	25-700	0	0	10-67	- 6 to 30
21-24	700	1.22	33-46	-	- 7
25-100	700	1.16	64	65	- 3
Reaction temperature : 800°C					
1-25	25-800	0	0	5-25	- 7 to 15
26-28	800	1.16	85-98	16-70	- 0.4 to + 0.2
34-100	800	1.16	99	90	+ 2.6

* “-“ :carbon deficiency, “+” : carbon excess

Catalyst characterization: XRD analysis. XRD analyses were performed before and after the CO₂ reforming of methane in order to observe the phase transformation of the perovskite (Figure 3).

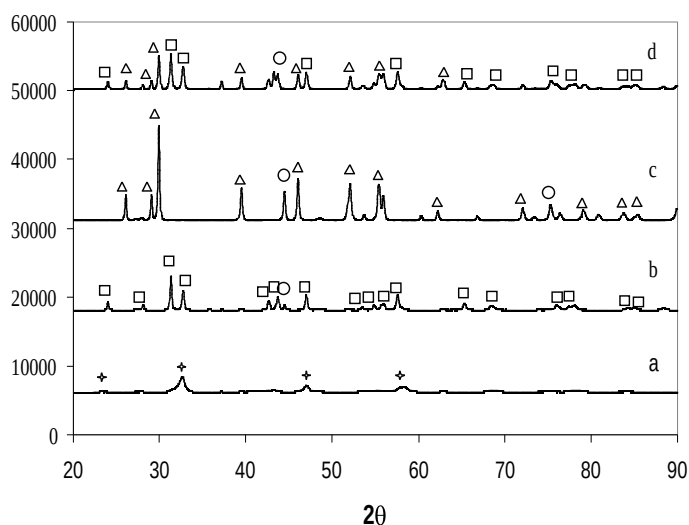


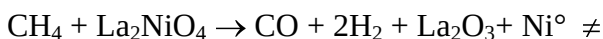
Figure 3 : XRD analysis of LaNiO_3 calcined at 700°C : a) before reaction, b) after reaction at 700°C , c) after reaction at 800°C , d) after pulses of CO_2 at 700°C



Figure 3 shows that the diffraction lines are better defined for the perovskite calcined at 800°C than for the sample calcined at 700°C indicating that the 800°C calcined perovskite is better crystallized, but whatever the calcination temperature of the perovskite the same conclusion can be drawn:

- after reaction at 800°C , the only phases detected are metallic nickel and La_2O_3 , corresponding to the phases observed after reduction of LaNiO_3 by hydrogen in TPR experiments and then at the beginning of the pulses reaction.
- after reaction at 700°C , the predominant phases are metallic nickel and the spinel phase La_2NiO_4 . This result shows that an oxidation from $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ to La_2NiO_4 occurs during the reaction performed at 700°C . The phase transformation would result from the reaction of CO_2 with La_2O_3 and Ni according to the reaction : $\text{Ni} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{La}_2\text{NiO}_4$ --

Moreover in order to confirm this hypothesis a series of CO_2 pulses (without CH_4) was introduced at 700°C over the catalyst (La_2O_3 , Ni^0). XRD analysis (Figure 3 d)) shows that the spinel phase La_2NiO_4 was detected proving that the introduction of CO_2 leads to a phase transformation at 700°C . However the formation of CO from CO_2 would result in decreasing the H_2/CO ratio, but it can be compensated by the direct oxidation of CH_4 to CO resulting in the formation of 2 moles of H_2 for 1 mole of CO according to the reaction :



This important result shows that the spinel phase La_2NiO_4 could be considered as a reaction intermediate. The CH_4 reforming by CO_2 would proceed by a two step mechanism, the first

step being the CO₂ activation (reaction **) with CO and La₂NiO₄ compound formation and the second step the reduction of La₂NiO₄ by CH₄ (reaction ≠) with CO and H₂ formation and regeneration of Ni°/La₂O₃ catalyst. According to this behavior the respective amount of La₂NiO₄ and Ni°/La₂O₃ present during the reaction will depend on the respective reaction rates of reaction ** and ≠, and then at 700°C rate ** >> rate ≠ and La₂NiO₄ phase is present, at 800°C rate ≠ >> rate ** and only Ni°/La₂O₃ is visible.

Conclusion

The reduction of LaNiO₃ by TPR under hydrogen from 25 to 780°C follows three steps. It involves the formation of the spinel phase La₂NiO₄ in the temperature range 600-650°C. At 780°C the phases present were La₂O₃ and Ni. When pulses of a mixture of CH₄ and CO₂ in stoichiometric proportions are introduced over the catalyst at 700°C, the first step is a CO₂ consumption during the rise of temperature following by a CO₂ production resulting likely from a direct oxidation of CH₄ to CO₂. The CO₂ reforming of CH₄ proceed in a third step. At 800°C almost a total conversion of CH₄ is obtained with a CO₂ conversion of 90%, a H₂/CO ratio close to 1 and without coke formation. At the end of the reaction at 800°C the phase present were La₂O₃ and Ni°. When the reaction was performed at 700°C the phase identified was the spinel LaNiO₄. We have shown that CO₂ was responsible for the phase transformation. The different results obtained in this study strongly suggest that the CO₂ reforming of CH₄ proceed according to the reactions : Ni°+La₂O₃+CO₂→CO+La₂NiO₄ and CH₄+La₂NiO₄→CO+2H₂+La₂O₃+Ni°, the La₂NiO₄ phase acting as a reaction intermediate.

References

- [1] D.L. Trimm. Catal.Rev.-Sci.Eng., 16 (1977)155.
- [2] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos. Catalysis Today 21(1994) 571.
- [3] Z. Zhang, X.E. Verykios. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995,71.
- [4] Z. Zhang, X.E. Verykios. Applied Catalysis, 138(1996) 109.
- [5] T. Hayakawa et al. Applied Catalysis, 183(1999) 273.
- [6] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar. Applied catalysis, 61 (1990) 293.
- [7] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetman, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon. Nature, 352 (1991) 225.
- [8] F. Solymosi, G. Kutsan, A. Erdöhelyi. Catal. Lett., 11 (1991) 149.
- [9] R. Pechini. U.S patent, n 3.330,697 (1967)
- [10] L. Wachowski et al. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106 (3) (1981) 217.
- [11] J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, L.G. Tejuca. J. Catal. 93 (1985) 83.