

Estudio de las propiedades y el comportamiento de catalizadores Ni-La₂O₃/SBA-15 para reacciones de reformado seco de metano

Yuli Marcela Salas Neira

María Paula Sánchez Rojas

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

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Profesor Escuela de Ingeniería Química

Codirector

Víctor Stivenson Sandoval Bohórquez

Ingeniero Químico, MSc

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Agradecimientos

Al profesor Víctor Baldovino por darnos la oportunidad de realizar nuestra tesis de grado con uno de sus proyectos, brindándonos su guía y conocimiento.

Al ingeniero Stivenson Sandoval por su apoyo y confianza a lo largo de todo el proceso de aprendizaje.

A los miembros del laboratorio del Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) en especial a Diana, María Isabel, Paula, Rodrigo, Laura y Mery quienes con su experiencia nos brindaron su colaboración.

A los laboratorios de SEM, DRX y GIMBA del parque tecnológico Guatiguará, por brindarnos sus servicios para el desarrollo del proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y los docentes de la escuela de ingeniería química por la formación académica y profesional.

Dedicatoria

A Dios por ser mi guía e iluminar mi camino, por brindarme la fortaleza y sabiduría a lo largo de estos años.

A mis padres, Orlando y Yaneth, por regalarme la oportunidad de estudiar, por su amor, comprensión, dedicación y sacrificio, gracias a ustedes he logrado un escalón más en mi vida.

A mis hermanos, Fabian y Paola por su cariño, comprensión y amor, por brindarme una mano cuando la necesité.

A mi tía Mercedes, mi tío Nelson, mi tío Laureano y su esposa, mis abuelas María del Rosario y Teresa, mi prima María Fernanda y a toda mi familia por brindarme su apoyo incondicional durante estos años, con sus oraciones, consejos y palabras de aliento ayudaron a cumplir este sueño.

A mi novio, Yessid por escucharme y regalarme consejos en los momentos difíciles durante la culminación de mis estudios.

A mi amiga y compañera de proyecto, María Paula por su amistad, compañía, comprensión y paciencia.

A mis amigas Viviana, Alejandra, Paula, Daniela y Damaris que siempre me acompañaron y fueron un apoyo incondicional en los momentos difíciles.

Yuli Marcela Salas Neira

Dedicatoria

*A mi madre, Mery, por enseñarme que somos mujeres fuertes que todo lo podemos. Para ella
gracias por ser la pionera de esta meta cumplida.*

*A mi padre, Carlos, por ser el hombre quien siempre está dispuesto a escuchar, gracias por sus
consejos y apoyo.*

A mi Hermano, Juan Pablo, por ser la razón de querer ser alguien mejor.

A mi abuela, Marina, mujer fuerte y sabia, quien a lo lejos sigue cuidando de su familia.

*A mi tía, Hilda, mujer que con elegancia e independencia siempre me mostro la importancia de
la educación. Para ella gracias por ser un apoyo incondicional.*

A mi tío, Hipólito, mi parcerero, quien siempre me habla con la verdad y resalta lo mejor de mí.

A toda mi familia, la mano que siempre está abierta para ayudarme.

A Ricardo, quien se ha vuelto parte de la familia y que en su momento fue un gran apoyo.

A Yuli mi compañera de tesis y amiga, por su paciencia y constancia.

*A Yineth, Yudi, Jimena, Alejandra, Emmanuel y Hanctel, quienes se convirtieron en mi segunda
familia y me mostraron que los momentos que no se planean son los mejores que existen en la
vida.*

*A Luis, quien, con su compañía y cariño, conocí otro modo de ver la vida. Donde el tiempo no se
deleita en la perfección, sino que se regocija con el amor y la verdad.*

María Paula Sánchez Rojas

Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	20
1.1 Objetivo General	20
1.2 Objetivos Específicos.....	20
2. Experimental	21
2.1 Síntesis de los soportes catalíticos	22
2.2 Caracterización de los soportes catalíticos	23
2.3 Síntesis de los catalizadores.....	23
2.3.1 Síntesis de la solución precursora de perovskita.....	23
2.3.2 Impregnación del soporte.....	24
2.4 Caracterización de los catalizadores	25
2.5 Pruebas Catalíticas	27
3. Resultados	29
3.1 Propiedades físicoquímicas de los materiales.....	29
3.2 Resultados catalíticos.....	37
4. Conclusiones	42
5. Recomendaciones	43
Referencias Bibliográficas	44
Apéndices.....	49

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina de óxidos tipo perovskita (ABO_3).	14
Figura 2. Evolución estructural del catalizador Ni-La ₂ O ₃ sobre sílice antes y después de la reducción.	15
Figura 3. Cambio estructural de la SBA-15 con una expansión micelar.	17
Figura 4. Evolución de la síntesis de la SBA-15.	18
Figura 5. Diagrama de flujo de la metodología.	21
Figura 6. Reactor tubular de lecho empacado. d.e.= diámetro externo	27
Figura 7. Isotermas de fisisorción de nitrógeno (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) para soportes y catalizadores.	31
Figura 8. Patrones de DRX de los tres catalizadores. (#) LaNiO ₃ ; (*) SiO ₂	33
Figura 9. Micrografías electrónicas de barrido (a) NL, (b) NL / SBA -15 y (c) NL/ SBA-Hex. ...	34
Figura 10. Reducción a temperatura programada de la perovskita a granel y soportada en 10% H ₂ en Ar a una velocidad de calentamiento de 5°Cmin ⁻¹	35
Figura 11. (a) Conversión de metano, (b) Conversión de dióxido de carbono y (c) Relación molar de producto H ₂ / CO en perovskita a granel y soportada para reacción DRM a 700°C, 1: 1: 8 CH ₄ : CO ₂ : N ₂ y gas por hora velocidad espacial de 1200 L g ⁻¹ h ⁻¹	38

Lista de Tabla

	Pág.
Tabla 1. Características de textura de soportes y catalizadores.	31

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Réplica de isothermas de adsorción y desorción de N ₂ , volumen y distribución de tamaño de poro de los catalizadores sintetizados.....	49
Apéndice B. Isothermas de adsorción y desorción de N ₂ , volumen y distribución de tamaño de poro de los catalizadores reducidos.....	51
Apéndice C. Micrografías electrónicas de barrido (izquierda) y la composición EDS correspondiente (derecha) de a. NL, b. NL / SBA-15 y c. NL/SBA-Hex.	53
Apéndice D. Proceso de deconvolución con una función de Voigt para los perfiles de reducción de temperatura programada de la perovskita a granel y soportada.	54
Apéndice E. Isothermas de quimisorción para los catalizadores a. NL/SBA-Hex, b. NL/SBA-15 y c. NL.....	56
Apéndice F. Flujo molar de los reactivos y productos a. NL/SBA-Hex, b. NL/SBA-15 y c. NL en el reformado seco de metano.	57

Lista de Abreviaturas

DRM	Reformado Seco de Metano
SBA-15	Soporte sílice mesoporosa SBA-15
SBA-Hex	Soporte SBA-15 modificada con hexano
NL	Catalizador de Ni/La ₂ O ₃
NL/SBA-15	Catalizador de Ni-La ₂ O ₃ /SBA-15
NL/SBA-Hex	Catalizador de Ni-La ₂ O ₃ /SBA-Hex

Resumen

Título: Estudio de las propiedades y el comportamiento de catalizadores Ni-La₂O₃/SBA-15 para reacciones de reformado seco de metano. ⁺

Autor: Yuli Marcela Salas Neira, María Paula Sánchez Rojas. ⁺⁺

Palabras Claves: Reformado seco de metano (DRM), Gas de síntesis, Sílice mesoporosa (SBA-15), Óxidos tipo perovskita (LaNiO₃), Catalizadores a base de Ni.

Descripción:

El metano y dióxido de carbono son los gases de efecto invernadero más abundantes en la atmósfera, los cuales pueden ser transformados a partir de la reacción del reformado seco de metano. Se usó un óxido tipo perovskita a base de níquel y lantano, LaNiO₃, como catalizador para esta reacción debido a su alta reactividad. Sin embargo, la perovskita posee una baja área interfacial lo que afecta su desempeño en reacción. Una alternativa es dispersar la perovskita sobre un soporte de sílice mesoporosa aumentando su área interfacial y estabilidad térmica. En este trabajo, se evaluó la influencia de la morfología de la sílice mesoestructurada SBA-15 sobre las propiedades de los catalizadores basados en LaNiO₃. Para cambiar la morfología del soporte, se adicionó hexano como agente de expansión micelar durante su síntesis, obteniendo una transformación de partículas fibrosas a esféricas. De esta manera se pudo apreciar que el cambio morfológico del soporte no influyó en las propiedades fisicoquímicas, pero si, en el desempeño catalítico de la reacción. El catalizador soportado en SBA-15 presentó mejor actividad debido a que su estructura tubular redujo los fenómenos de transferencia de masa, mientras que el catalizador de SBA-15 con hexano mostró una selectividad creciente aproximándose a uno, debido a la baja conversión de CH₄ y CO₂, lo que produce baja disponibilidad de H₂ evitando la ocurrencia de otras reacciones, esto se pudo apreciar por medio del equilibrio termodinámico.

⁺ Trabajo de Grado

⁺⁺ Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Víctor Stivenson Sandoval Bohórquez, Ingeniero Químico, MSc.

Abstract

Title: Study of the properties and behavior of Ni-La₂O₃/SBA-15 catalysts for methane dry reforming reactions.⁺

Author: Yuli Marcela Salas Neira, María Paula Sánchez Rojas.⁺⁺

Keywords: Dry Reformed of Methane (DRM), synthesis gas, mesoporous silica (SBA-15); oxides type perovskite (LaNiO₃), Ni-based catalysts.

Description:

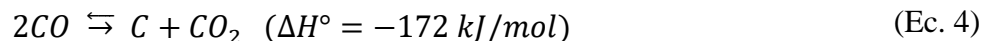
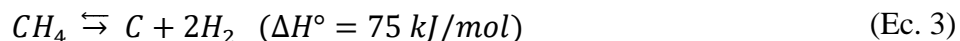
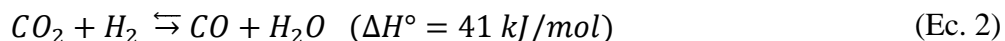
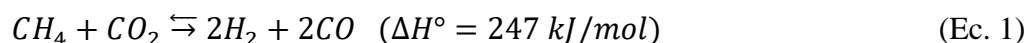
Methane and carbon dioxide are the most abundant greenhouse gases in the atmosphere, which can be transformed by the reaction of dry methane reforming. A perovskite-type oxide based on nickel and lanthanum, LaNiO₃, was used as a catalyst for this reaction due to its high reactivity. However, perovskite has a low interfacial area which affects its performance in reaction. An alternative is to disperse the perovskite on a mesoporous silica support increasing its interfacial area and thermal stability. In this work, the influence of the morphology of SBA-15 mesostructured silica on the properties of LaNiO₃-based catalysts was evaluated. In order to change the morphology of the support, hexane was added as a micellar expansion agent during its synthesis, obtaining a transformation from fibrous to spherical particles. In this way, it could be seen that the morphological change of the support did not influence the physicochemical properties, but it did, in the catalytic performance of the reaction. The catalyst supported in SBA-15 showed better activity due to its tubular structure reducing the mass transfer phenomena, while the SBA-15 catalyst with hexane showed increasing selectivity approaching one, due to the low conversion of CH₄ and CO₂, which produces low availability of H₂ avoiding the occurrence of other reactions, this could be appreciated by means of thermodynamic equilibrium.

⁺ Bachelor Thesis.

⁺⁺ Faculty of Physical-Chemical Engineering, School of Chemical Engineering; Advisor Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Chemical Engineer, PhD. Co-advisor: Víctor Stivenson Sandoval Bohórquez, Chemical Engineer, MSc.

Introducción

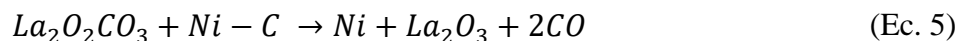
El calentamiento global está ligado al incremento de la concentración atmosférica de los gases del efecto invernadero originados por el sector industrial, la quema de gases, el consumo de combustibles fósiles, entre otros (SIAC-Minambiente, n.d.). Dos de los gases de efecto invernadero más abundantes son el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4), con una concentración de $\sim 414\text{ppm}$ y $\sim 1.9\text{ppm}$, respectivamente (US Department of Commerce, n.d.), (Usman, Wan Daud, & Abbas, 2015). El reformado seco de metano (DRM, por sus siglas en inglés) (Ecuación 1) permite la transformación de estos dos gases en gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$); que es, una mezcla altamente versátil para la fabricación de combustibles líquidos oxigenados como metanol y dimetil éter (Usman et al., 2015), (Dadgar, Myrstad, Pfeifer, Holmen, & Venvik, 2016). En el caso del reformado seco, la estequiometría determina que el gas de síntesis tendría una relación molar $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, la cual es ideal para la síntesis de hidrocarburos de larga cadena mediante el proceso Fisher-Tropsch (Hayakawa et al., 1999).



El reformado seco es altamente endotérmico, Ecuación 1, y ocurre a temperaturas mayores que 600°C (Rivas, Alvarez, Pietri, Pérez-Zurita, & Goldwasser, 2010). Además, la reacción compete termodinámicamente con la reacción inversa del gas al agua (RWGS, por sus siglas en

inglés) (Ecuación 2), la cual reduce la selectividad hacia la producción de hidrógeno. Así mismo, las reacciones de descomposición de metano (Ecuación 3) y Boudouard (Ecuación 4) llevan a la formación de depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador causando su desactivación (Usman et al., 2015).

Una estrategia que se ha implementado para mitigar la formación de depósitos de carbono sobre la superficie de los catalizadores para reformado seco es utilizar nanopartículas de níquel combinadas con soportes capaces de generar especies oxidantes superficiales (Aramouni, Touma, Tarboush, Zeaiter, & Ahmad, 2018), (Lavoie & Luis Sanchez, 2014), (Arora & Prasad, 2016). Entre estos óxidos, el La_2O_3 se destaca porque forma oxicarbonato de lantano, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, en superficie (Muraleedharan Nair & Kaliaguine, 2016), y esto disminuye la deposición de especies de carbono mediante la reacción:

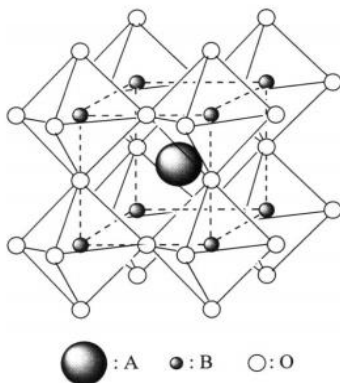


Un método para obtener nanopartículas de níquel dispersas en óxido de lantano ($\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$) es la descomposición térmica de la perovskita LaNiO_3 bajo un flujo de hidrógeno (Wang, Yu, Wang, Chu, & Liu, 2013b), (Baldovino & Pérez, 2003).

Las perovskitas son óxidos metálicos mixtos representados por la fórmula general ABX_3 . Donde, A y B representan un catión grande y mediano, respectivamente, mientras que X representa un anión (Figura 1). Dependiendo del anión en la estructura, el compuesto final podría ser un óxido, un sulfuro, un hidruro o un haluro (Granger & Parvulescu, 2015).

Figura 1.

Estructura cristalina de óxidos tipo perovskita (ABO_3).



Nota. Tomado de Takehira et al. (Tanaka & Misono, 2001)

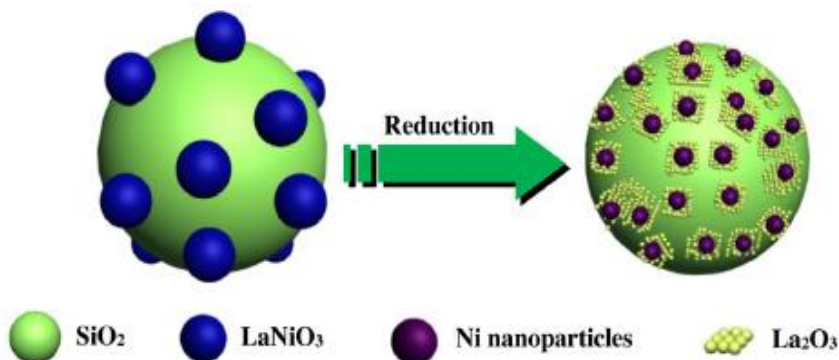
Para aplicaciones en catálisis heterogénea, las perovskitas más estudiadas emplean un lantánido; siendo el lantano el elemento químico más común, en el sitio A y un metal de transición: Mn, Co, Ni, entre otros, en el sitio B (Tanaka & Misono, 2001). Estos sólidos al ser sometidos a atmósferas reductoras, como por ejemplo un flujo de H_2 , se descomponen en finas partículas metálicas de B en una matriz de La_2O_3 ; a este proceso se le conoce como cristalización en fase sólida (Granger & Parvulescu, 2015), (Civera, Pavese, Saracco, & Specchia, 2003). Sin embargo, los precursores de óxidos tipo perovskita poseen una baja área superficial ($\sim 10m^2/g$) cuando se sintetizan usando métodos convencionales como la precipitación, lo cual genera que las nanopartículas de níquel no alcancen un tamaño menor que 20nm, considerando como ideal para el reformado seco (Granger & Parvulescu, 2015), y puede causar aglomeraciones del metal a temperaturas mayores que $500^\circ C$ (Usman et al., 2015), (Wang, Yu, Wang, Chu, & Liu, 2013a). Una forma de remediar este problema es dispersar la perovskita sobre un óxido con alta área

superficial y estabilidad térmica generando una interacción entre el metal y el soporte que evite la sinterización de las partículas de níquel en superficie (Wang et al., 2013a).

La Figura 2 muestra un esquema conceptual para representar la evolución estructural de un catalizador de perovskita soportado en sílice antes y después de ser sometido a un proceso de reducción con H_2 . Específicamente, se muestra que la reducción de una fase $LaNiO_3$ impregnada sobre la sílice puede llevar a una fase donde las nanopartículas de níquel están expuestas sobre una fase La_2O_3 . De acuerdo con Rivas et al. (Rivas et al., 2010), este método de síntesis promueve la dispersión del Ni por un efecto de dilución con lo que se minimizan los problemas de difusión de calor relacionados con la naturaleza endotérmica del reformado seco.

Figura 2.

Evolución estructural del catalizador Ni- La_2O_3 sobre sílice antes y después de la reducción.



Nota. Tomada de Li et al. (Restrepo-García, Baldovino-Medrano, & Giraldo, 2016)

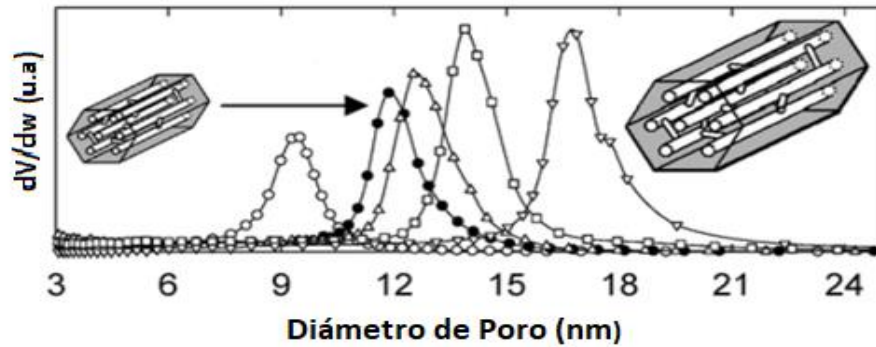
Cuando se forman puntos calientes en el catalizador, el metano se disocia (Ecuación 3) para formar fibras de carbono en el Ni que terminan por desactivarlo. Es por esto, que la adición de $LaNiO_3$ en SiO_2 es una forma factible de obtener un catalizador reducido con alta dispersión de nanopartículas de Ni, las cuales están limitadas por La_2O_3 que a su vez se dispersa sobre el SiO_2 ,

aumentando la resistencia a la desactivación por deposición de especies de carbono, y a su vez, a la sinterización de las partículas metálicas debido a las incrustaciones de las partículas de Ni en el La_2O_3 (Singh, Zubenko, & Rosen, 2016). Cabe resaltar que en los patrones de difracción de rayos X para los catalizadores gastados empleados en el trabajo de Rivas et. (Rivas et al., 2010) no se evidenció la formación de carbono gráfico que es típico cuando hay desactivación del catalizador.

Se han realizado estudios donde se compara el desempeño de la perovskita LaNiO_3 soportada en SBA-15, MCM-41 y sílice comercial con diferentes estructuras de poro en el reformado seco de metano (Rivas et al., 2010), (Wang et al., 2013a). Estos estudios mostraron una mejor estabilidad en los catalizadores soportados en SBA-15; lo cual se explicó argumentando que el Ni tuvo un fuerte anclaje en el soporte, restringiendo la migración del metal, y, conjuntamente, se mantuvo intacta la estructura hexagonal de los poros de la SBA-15, mientras que los catalizadores soportados en MCM-41 y sílice comercial presentaron un colapso en la estructura mesoporosa durante la reacción. Por otra parte, los catalizadores soportados en SBA-15 mostraron mejor desempeño catalítico, tanto en conversión de reactivos como en la selectividad hacia gas de síntesis, debido a sus propiedades estructurales (Wang et al., 2013a). En este sentido, se destaca que la sílice mesoporosa SBA-15 tiene un área superficial mayor que $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ y poros tubulares interconectados entre sí a través de microporos, los cuales pueden modificarse mediante un proceso de expansión micelar durante la síntesis, aumentando el tamaño de poro alcanzando diámetros entre 5 y 30nm (Figura 3) (García Sánchez, 2014).

Figura 3.

Cambio estructural de la SBA-15 con una expansión micelar.

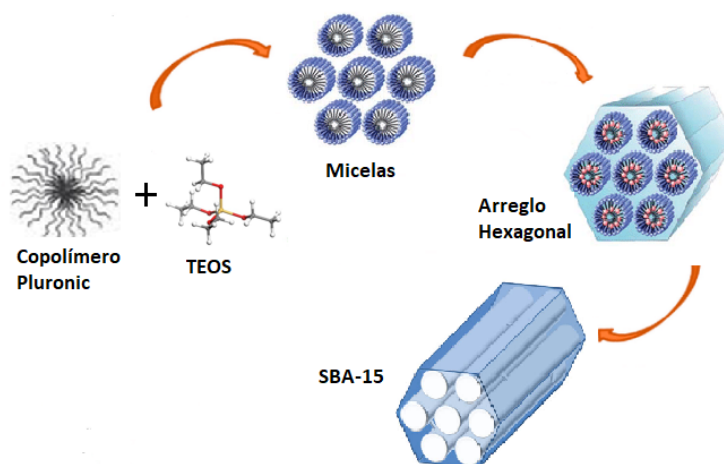


Nota. Tomada de Kruk y Cao. (Kruk & Cao, 2007)

La Figura 4, muestra la formación de micelas a partir del copolímero Pluronic P-123 como plantilla y tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice. Durante este proceso, se realiza un tratamiento hidrotérmico obteniéndose un arreglo hexagonal. Posteriormente, la muestra se lava y calcina para la remoción de la plantilla polimérica formando materiales con mesoporos cilíndricos (Huang & Kruk, 2012), (Ferrer, 2012), (Björk, 2017), (Meynen, Cool, & Vansant, 2009). Además, el tamaño de los poros del material puede ser modificado mediante la adición de un agente de expansión micelar, el cual se solubiliza en las micelas.

Figura 4.

Evolución de la síntesis de la SBA-15.



Entre estos agentes, se encuentran hidrocarburos como hexano, ciclohexano, tolueno, y xileno; los cuales poseen una buena solubilidad en las micelas (Cao, Man, & Kruk, 2009). Según Nagarajan et al. (Nagarajan, Barry, & Ruckenstein, 1986), a medida que la longitud de la cadena de alcanos disminuye, su absorción en las micelas del copolímero aumenta. Así fue como, Kruk y Cao (Kruk & Cao, 2007) usaron hexano como agente de expansión micelar durante la síntesis de SBA-15 y observaron una transformación de estructura hexagonal 2D a una estructura porosa 3D en forma de espuma, originando cambios morfológicos acompañados de un aumento en el diámetro de poro.

En un estudio realizado por Restrepo et al. (Restrepo-García, Ramírez, & Baldovino-Medrano, 2018) en el CICAT-UIS, se sintetizaron una serie de materiales de SBA-15, evaluando el efecto de las relaciones másicas de hexano:P123 sobre las propiedades estructurales y morfológicas de la SBA-15. Se observó que a mayor concentración de hexano aumentaba el volumen y el tamaño de poro. Estos cambios estuvieron acompañados por un cambio en la estructura de la sílice, lo cual se evidenció en una modificación de los patrones de difracción de

rayos-X y en el cambio de forma de las partículas del material que pasaron de ser una mezcla de partículas fibrosas a una de partículas esféricas.

Considerando todas las evidencias presentadas, en este trabajo se sintetizaron partículas de SBA-15 de diferente morfología usando hexano como un agente de expansión micelar durante su síntesis. A su vez, estas partículas sirvieron como soporte de una fase LaNiO_3 ; la cual se usó como precursora de un catalizador para reformado seco de metano. De esta forma, se quiso saber cuál es el efecto del cambio de morfología de la sílice sobre el desempeño catalítico en la reacción de reformado seco de metano.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar las propiedades y el comportamiento de catalizadores del tipo Ni-La₂O₃/SBA-15 obtenidos a partir de la cristalización en fase sólida de perovskita LaNiO₃ en el reformado seco de metano.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la influencia de la morfología de la SBA-15 sobre las propiedades superficiales de las fases de Ni y La₂O₃.
- Analizar el desempeño de los catalizadores Ni-La₂O₃/SBA-15 en reacciones de reformado seco de metano.

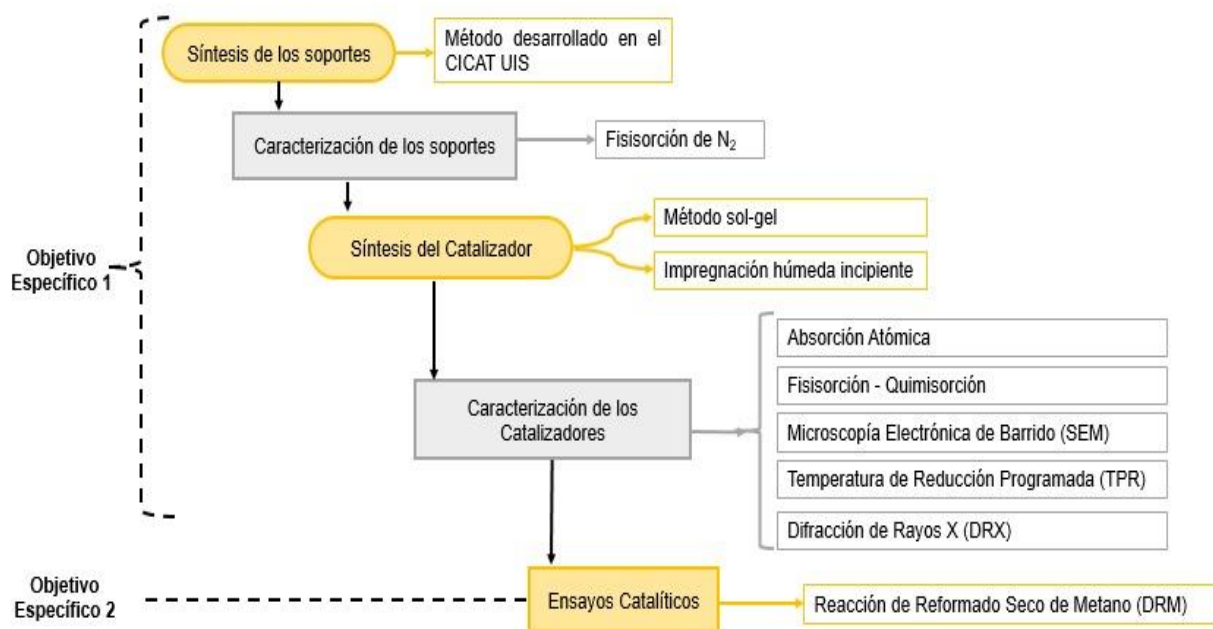
2. Experimental

Por simplicidad, en todo el manuscrito los soportes SBA-15 y SBA-15 modificado con hexano se denominarán SBA-15 y SBA-Hex, respectivamente, y los catalizadores Ni/La₂O₃, Ni-La₂O₃/SBA-15 y Ni-La₂O₃/SBA-Hex se nombrarán como: NL, NL/SBA-15 y NL/SBA-Hex, respectivamente.

A continuación, se presenta la estructura de la metodología empleada durante el desarrollo de este proyecto:

Figura 5.

Diagrama de flujo de la metodología.



2.1 Síntesis de los soportes catalíticos

Para la síntesis de la SBA-15, se utilizó tetraetilortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$, 98%, Aldrich) como precursor de sílice, copolímero Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-bloque-poli(óxido de propileno)-bloque-poli(óxido de etileno), $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, $PM=5800$, Aldrich) como plantilla, hexano (C_6H_{14} , 99%, Mallinckrodt) como agente de expansión micelar, ácido clorhídrico (HCl, 37%,v/v, Merck) para brindar un medio de síntesis con acidez baja ($pH < 2$), alcohol polivinilo PVA ($(C_4H_6O_2)_n$, $PM=130000$), el cual ayuda a incrementar la microporosidad y agua desionizada como solvente (Restrepo-Garcia et al., 2018), (Sánchez, Duarte, & García, 2014). La relación molar empleada fue: TEOS (1) / HCl (5.9523) / P123 (0.0171) / PVA (0.0046) / hexano (X) / agua desionizada (220.629), donde X es 0 y 5,76 para los catalizadores sin hexano y con hexano, respectivamente (Kailasam, Xie, Thomas, Zhu, & Schomaecker, 2011).

La síntesis de la SBA-15 se realizó con una metodología desarrollada en el CICAT-UIS (Restrepo-Garcia et al., 2018), y modificada en este estudio. Para ello, se prepararon soluciones de agua tipo I con HCl (37%p/p) y se añadió la plantilla polimérica P123 bajo agitación constante. Una vez disuelto el P123, se agregaron cantidades apropiadas de una solución acuosa al 1%p/p de PVA fresca, y posteriormente hexano y TEOS. Dicha mezcla se mantuvo bajo agitación a $35^{\circ}C$ por 24h y se sometió a un tratamiento hidrotérmico en una autoclave de teflón a $110^{\circ}C$ por 24h. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua tipo I y etanol, y se secó a $100^{\circ}C$ por 12h. El polvo recuperado se calcinó en una mufla primero a $500^{\circ}C$ durante 4h y luego a $750^{\circ}C$ durante 4h con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}C/min$.

2.2 Caracterización de los soportes catalíticos

La porosidad y la superficie específica de los materiales se evaluaron a partir de los resultados de pruebas de fisisorción de nitrógeno a -196°C en un instrumento Micromeritics 3Flex de alto vacío. Previamente, las muestras se desgasificaron a un vacío de $1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ a 120°C durante 2h y luego a 300°C durante una noche. El área superficial específica se calculó utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938) aplicando las indicaciones de la corrección de Rouquerol (Rouquerol, Llewellyn, & Rouquerol, 2007). Las distribuciones del tamaño de poro se estimaron con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951) utilizando la isoterma adsorción para la SBA-15 y SBA-Hex. Los volúmenes totales de poros se calcularon a partir de la cantidad total de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.99.

2.3 Síntesis de los catalizadores

2.3.1 Síntesis de la solución precursora de perovskita

La solución precursora de la perovskita fue sintetizada con el método de complejación de citratos (Rivas et al., 2010), (Wang et al., 2013b). Para ello, se disolvieron cantidades apropiadas de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) como agente precursor de Ni y nitrato de lantano hexahidratado ($\text{LaNiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) como agente precursor de La, en agua tipo I bajo agitación continua a una temperatura de 60°C durante 30min. A esta solución, se le añadió ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Merck) como agente quelante y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Merck) como

agente de esterificación, manteniendo la agitación y la temperatura durante 1h, hasta obtener una solución acuosa homogénea. La relación molar de precursores empleada fue: Ni (1) / La (1) / ácido cítrico (2) / etilenglicol (1) / agua desionizada (X), donde X se fijó con respecto al volumen acumulado de poro del soporte.

2.3.2 Impregnación del soporte

A partir de la síntesis de la solución precursora de perovskita mencionada anteriormente se procedió a sintetizar los catalizadores de perovskita másica y soportada en SBA-15. Para preparar el catalizador de perovskita másica, se calentó la solución precursora a 60°C manteniendo una agitación constante hasta alcanzar una textura viscosa. Posteriormente, se secó la muestra a 100°C por 12h en una mufla donde se obtuvo una estructura esponjosa. Este material fue macerado para obtener un polvo. Por otra parte, los catalizadores de perovskita soportada sobre SBA-15 y SBA-Hex se prepararon mediante impregnación húmeda incipiente empleando un volumen de solución precursora de 20% de exceso del volumen acumulado de poro de los soportes obtenido por fisisorción de N₂, (Ver sección de resultados). Estos materiales se secaron a 60°C usando un baño maría con aceite mineral. Finalmente, todas las muestras se calcinaron bajo un flujo de aire de 100cm³min⁻¹ primero a 400°C durante 1h y luego a 800°C durante 4h usando una velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹.

2.4 Caracterización de los catalizadores

La cantidad total de níquel se midió por espectroscopía de absorción atómica. Para ello, aproximadamente 0.02g de cada catalizador se sometieron a un proceso de digestión ácida (Westerman, Ruffio, Wainwright, & Foster, 1980) con 0.5mL de ácido nítrico (HNO_3 , Merck - 65% v/v) agregado gota a gota, y posteriormente, con 0.25mL de ácido fluorhídrico (HF, Merck - 40%) para disolver completamente los sólidos (Westerman et al., 1980). Luego, se añadieron 100mL de agua tipo I bajo agitación continua. Finalmente, se tomaron 20mL de la solución anterior y se aforaron a 100mL con agua tipo I para completar el proceso de disolución.

La porosidad y la superficie específica de los materiales se evaluaron de la misma manera que se hizo para los soportes (ver sección 2.2). La morfología de los materiales se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las mediciones SEM se realizaron en un instrumento FEI Quanta 650 FEG operado bajo un voltaje de electrones de 20kV. Las muestras se recubrieron con oro para aliviar los efectos de carga diferencial durante las mediciones.

El perfil de reducción de los materiales se evaluó mediante experimentos de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) llevados a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo utilizando un instrumento CATLAB acoplado a un espectrómetro de masas QGA (Hidden Analytical). Antes del análisis, las muestras se trataron primero a 120°C durante 1h y luego a 300°C durante 2h con un flujo de argón de $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$. Posteriormente, el reactor se enfrió a 50°C y se calentó hasta 850°C bajo un flujo de $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de una mezcla de 10% vol de H_2 en Ar. La velocidad de calentamiento en todos los pasos se estableció en 5°Cmin^{-1} .

Para determinar la estructura cristalina de los catalizadores, estos se analizaron por difracción de rayos X, los cuales se registraron en un difractómetro de polvo modelo Bruker D8-Advance con detector Lineal LynxEye usando radiación $\text{CuK}\alpha$ (40kV, 40mA). Los patrones de difracción se obtuvieron en el rango de $2\theta = 10 - 70^\circ$ con una velocidad de exploración de 2°min^{-1} y un tamaño de paso de 0.02° . La identificación cualitativa se realizó mediante la comparación de los patrones observados con los reportados en la base de datos del centro internacional para datos de difracción (ICDD, por sus siglas en ingles).

Para determinar el Ni expuesto en superficie se realizó una quimisorción volumétrica estática de H_2 a 35°C en un instrumento Micromeritics 3Flex. En el ensayo se utilizaron 200mg de muestra que se pusieron en un reactor de lecho fijo en forma de tubo en U hecho de cuarzo. El procedimiento previo al análisis consistió en un tratamiento térmico a 110°C durante 3h bajo vacío, seguido de una reducción bajo flujo de H_2 de $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ a 750°C durante 2h y una velocidad de calentamiento de 5°Cmin^{-1} . La cantidad de metal expuesto (a_m) y la dispersión del metal se estimaron utilizando las siguientes ecuaciones:

$$a_m = \frac{2 * Q_o}{v_{\text{mol}}} \quad (\text{Ec. 6})$$

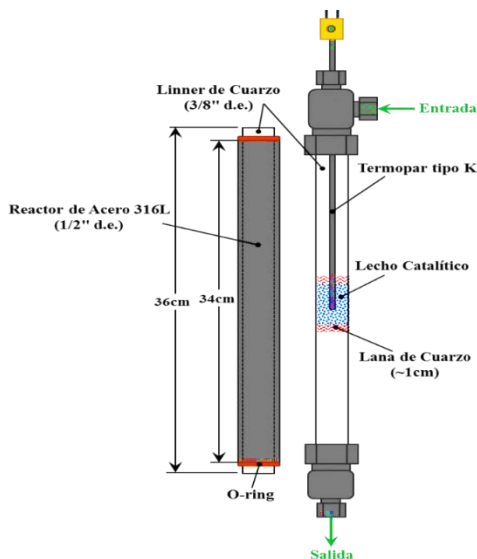
$$\%D = \frac{100 * a_m * PM}{f_m} * 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde, a_m , es la cantidad del metal expuesto ($\mu\text{mol/g}$); Q_o , es la cantidad adsorbida de H_2 ; v_{mol} , el volumen molar estándar ($22424\text{mL STP mol}^{-1}$); $\%D$, la dispersión del metal; PM , es el peso molecular del metal (g/mol) y f_m , es la fracción metal del catalizador.

2.5 Pruebas Catalíticas

Figura 6.

Reactor tubular de lecho empacado. d.e. = diámetro externo.



Nota. Tomado de Peña y Sandoval (Peña & Sandoval, 2017).

Las reacciones de reformado seco de metano se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo (ID = 10,5mm), donde se agregaron 10mg de catalizador diluido con 500mg de cuarzo amorfo entre dos copos de lana de cuarzo para reducir los gradientes de temperatura. Los flujos de gases fueron 20, 20 y 160cm³min⁻¹ de CH₄ (Cryogas, grado 4.0), CO₂ (Linde, grado 4.0) y N₂ (Linde, grado 5.0), respectivamente. Estos se alimentaron con controladores de flujo másico (Alicat Scientific). La presión se reguló a 130kPa en la salida del reactor con un controlador de contrapresión (Alicat Scientific), y la temperatura se midió directamente en un lecho catalítico usando un termopar y se ajustó a 700°C por un periodo de 35h empleando una velocidad espacial (GHSV) de 1200Lh⁻¹g⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹ con una precisión de ± 1°C.

Para los ensayos catalíticos, se usó el siguiente procedimiento. Primero, se realizó un secado entre 100 – 200°C con un flujo de 100cm³min⁻¹ N₂ por 1h. Segundo, se realizó una reducción del catalizador a 750°C usando un flujo de 50cm³ min⁻¹ de una mezcla de 10% vol de H₂ (Linde, grado 5.0) en N₂ por 2h. Este procedimiento se adoptó considerando los perfiles de reducción de los materiales (sección 2.4). Luego, se purgó el reactor con 200cm³min⁻¹ de N₂ a esta misma temperatura por 1h y, posteriormente, se inició la reacción a 700°C con un flujo de 200cm³min⁻¹ de una mezcla de 10:10:80% vol de CH₄:CO₂:N₂. El alimento de reacción se analizó al finalizar la misma y cuando el sistema estaba entre 30 – 50°C.

Los reactivos y los productos de la reacción se analizaron con un cromatógrafo de gases en línea (Shimadzu GC-2014) equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, Ar (Linde, grado 5.0) como gas de referencia), un metanizador y un detector de ionización de llama (FID), todos conectados en serie. El equipo está provisto de, cinco columnas empacadas, donde tres columnas son analíticas (dos con empaques Hayesep Q y una Molecular Sieve 5a, en columnas de acero inoxidable de 300cm y 0,21cm de diámetro interno) y dos para realizar retro-lavado de compuestos pesados (empaques Hayesep N y Hayesep Q, en columnas de acero inoxidable de 150cm y 0,21cm de diámetro interno). Para la cuantificación, se utilizó el método de estándar interno con N₂ desarrollado por Sandoval et al (Peña & Sandoval, 2017). El desempeño del catalizador se evaluó en términos de las conversiones de CH₄ (X_{CH_4}) y CO₂ (X_{CO_2}), y de la selectividad (S) definida como la relación molar H₂/CO de los productos; los cálculos se hicieron con las siguientes ecuaciones:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \times 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CO_2}^0} \times 100 \quad (\text{Ec. 9})$$

$$S = \frac{F_{H_2}}{F_{CO}} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde, F_i^0 y F_i son los flujos molares de entrada y salida de la especie i , respectivamente.

3. Resultados

3.1 Propiedades físicoquímicas de los materiales

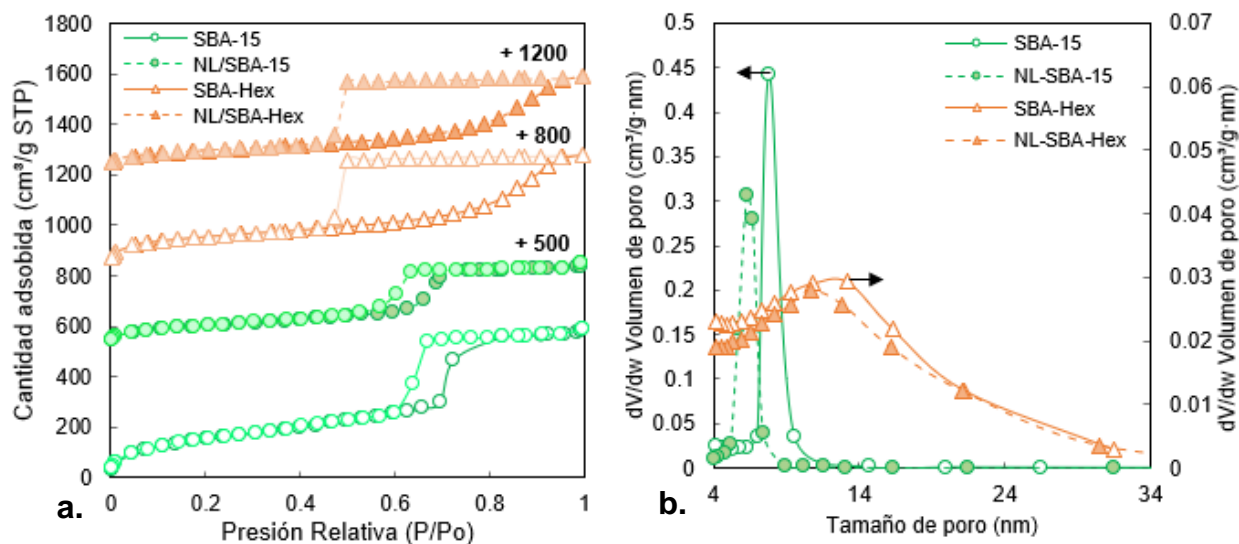
Primero que todo, las mediciones del contenido de níquel en los catalizadores por absorción atómica arrojaron valores de 2.2 y 0.9%p/p para NL/SBA-15 y NL/SBA-Hex, respectivamente. Cabe mencionar que la síntesis se realizó para obtener catalizadores con 2%p/p Ni y que solamente en el caso del catalizador NL/SBA-Hex se obtuvo un valor por debajo del esperado, esto pudo estar influenciado por el método de impregnación debido a que la superficie se saturó en una primera capa con menos Ni de lo deseado.

La Figura 7 indica cómo la adición de hexano durante la síntesis del soporte SBA-15 modificó su estructura porosa. La figura muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 medidas para los soportes SBA-15 y SBA-Hex y los catalizadores NL/SBA-15 y NL/SBA-Hex (Figura 7a) junto con las distribuciones de tamaño de poro calculadas con el método BJH

(Figura7b). De acuerdo con la clasificación IUPAC (Thommes et al., 2015), la SBA-15 exhibió una isoterma tipo IV con histéresis tipo H1 que corresponde a un material mesoporoso con poros cilíndricos bien definidos. Así mismo, esta sílice presentó una distribución uniforme de poro con un ancho promedio de 6.2nm que es característica de este tipo de materiales (Koekkoek et al., 2012), (Sayari, Han, & Yang, 2004). Por su parte, la SBA-Hex mostró una isoterma tipo IV con histéresis tipo H2 que está asociada con poros desordenados donde la isoterma de desorción es casi horizontal, atribuyéndose al bloqueo de poros o cavitación. Este resultado estuvo en concordancia con lo obtenido por Restrepo et al (Restrepo-Garcia et al., 2018). En contraste con la SBA-15, la distribución del tamaño de poro en SBA-Hex fue más amplia y menos uniforme con un ancho promedio de 10.2nm. En general, ambos materiales presentaron un área superficial y un volumen de poros similares (ver Tabla 1), y no se observó la presencia de microporos. Este mismo comportamiento se observó en las isotermas de los catalizadores y sus réplicas (Apéndice A), debido a que los soportes no presentaron cambios significativos en sus redes porosas.

Figura 7.

Isotermas de fisisorción de nitrógeno (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) para soportes y catalizadores.

**Tabla 1.**

Características de textura de soportes y catalizadores.

Material	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³)	Diámetro promedio de poro (nm)	Fracción de metal [%p Ni total]	Cantidad de Ni en superficie [μmol de Ni/g]	Dispersión (%)
SBA-15	509.0	0.77	7.9	-	-	-
SBA-Hex	526.5	0.61	13.2	-	-	-
NL	3.0	0.04	93.8	26.5	24.5	0.6
NL / SBA-15	370.7	0.50	6.3	2.2	15.9	4.2
NL / SBA-Hex	345.0	0.52	10.9	0.9	7.0	4.4

Con respecto a los catalizadores, se pudo evidenciar que la perovskita LaNiO_3 másica es un material macroporoso, cuya área superficial fue de $3.0\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ver Tabla 1. Por último, se observó que las propiedades texturales de los catalizadores de perovskita másica y perovskita soportados (NL, NL/SBA-15, NL/SBA-Hex) antes y después de la reducción no tuvieron una modificación, pese a que fueron sometidos a elevadas temperaturas, confirmando de esta forma su estabilidad térmica en la reacción de reformado seco de metano (Apéndice B).

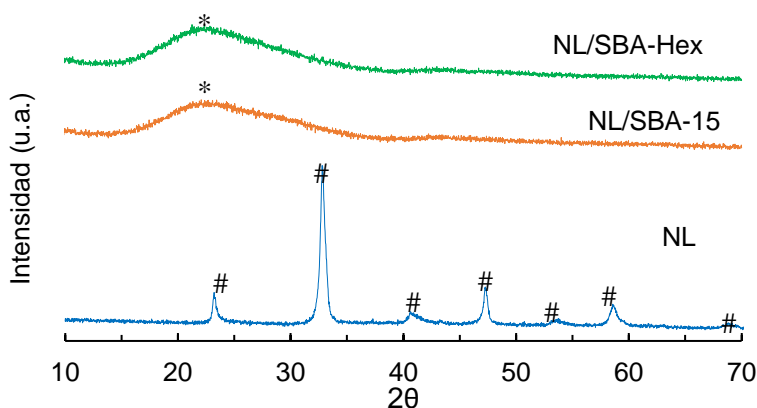
Además, la Figura 7b muestra que la distribución del tamaño de poro de la SBA-15 se desplazó a tamaños de poro más bajos. Estos resultados muestran que la perovskita se depositó dentro de los poros de los dos soportes. Asimismo, en la Tabla 1 se observa una diferencia en el volumen de poro (V_p de $\sim 0.46\text{cm}^3$).

La técnica de difracción de rayos X (DRX) sirve para el análisis cualitativo y cuantitativo de las estructuras cristalinas de un material (“Cristalografía. Dispersión y difracción. Ley de Bragg,” 2018). El patrón de difracción observado en la Figura 8 para la perovskita másica (NL) muestra que sus picos de difracción se indexaron con una estructura ortorrómbica monofásica, evidenciando la ausencia de fases impuras como óxido de níquel (NiO) y óxido de lantano (La_2O_3) en el catalizador antes de su reducción. En el caso de los materiales impregnados con el precursor de la perovskita sobre SBA-15 y SBA-Hex, el análisis DRX exhibió un pico de reflexión amplio a $2\Theta = 23^\circ$ debido a la presencia de sílice amorfa. En estos materiales no se observaron los picos asociados con la estructura de LaNiO_3 ni los de ninguna especie relacionada con el Ni y el La. No obstante, la presencia de Ni y La sobre los soportes se confirmó por EDS de las partículas de los materiales observadas mediante SEM (Apéndice C). Una posible causa de los patrones de difracción hallados para los materiales soportados es que los cristales de perovskita u otras especies formadas son de tamaño pequeño, están en baja concentración y bien dispersos en los poros de la

sílice. Por ende, las partículas de los metales estarían por debajo del límite de detección de la longitud de onda de la dispersión de rayos X (Mallesham, Sudarsanam, Venkata Shiva Reddy, Govinda Rao, & Reddy, 2018; Rahmanzadeh & Taghizadeh, 2019), (Romero Blanco, 2015).

Figura 8.

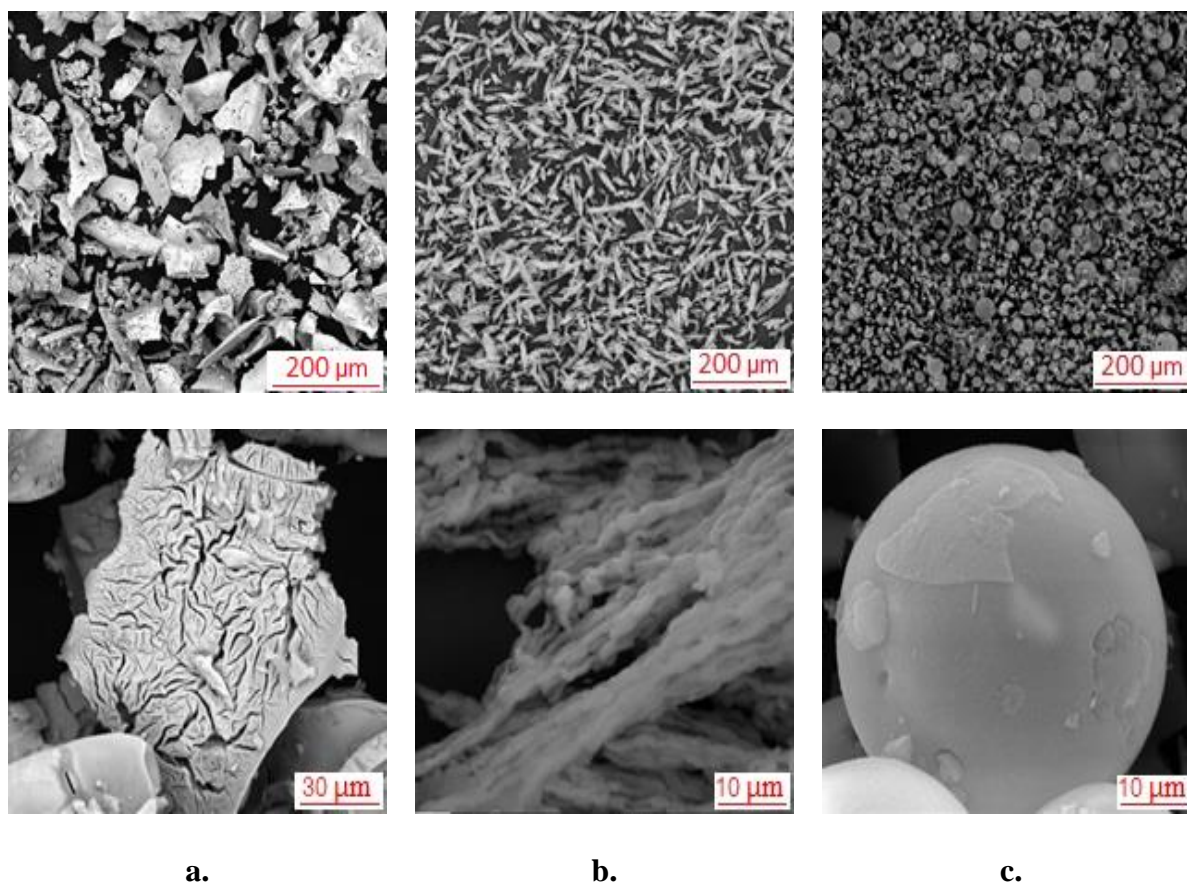
Patrones de DRX de los tres catalizadores. (#) $LaNiO_3$; (*) SiO_2 .



La Figura 9 presenta una serie de micrografías SEM de la perovskita másica y de los catalizadores soportados que evidenciaron las diferencias morfológicas de los tres materiales. Para la perovskita másica, se observó una morfología compacta e irregular con partículas aglomeradas en forma de placas rugosas y agrietadas con espesores micrométricos (Figura 9a). Por su parte, el material NL/SBA-15 (Figuras 9b y 9c) consistió en partículas tubulares empaquetadas de forma ordenada mientras que el material NL/SBA-Hex mostró partículas esféricas huecas disgregadas.

Figura 9.

Micrografías electrónicas de barrido (a) NL, (b) NL / SBA -15 y (c) NL/ SBA-Hex.



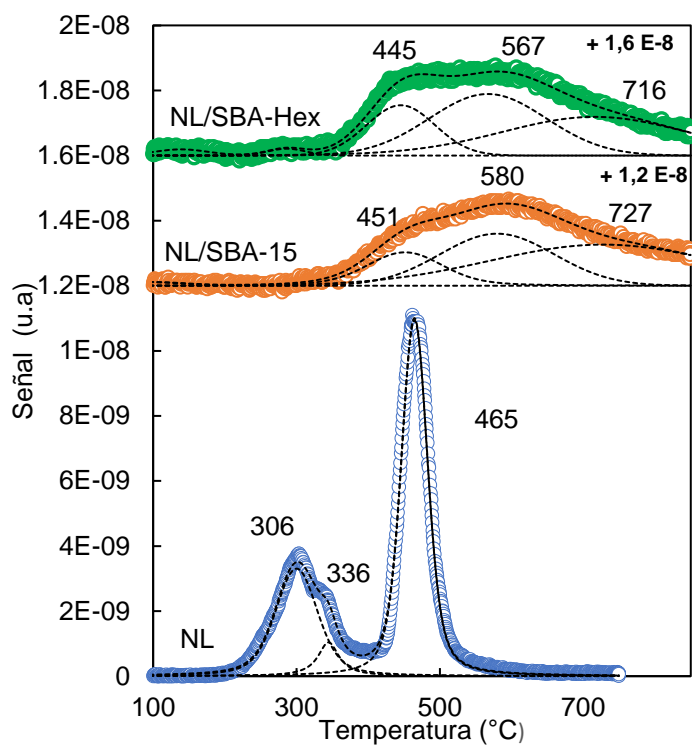
Finalmente, un análisis EDS de las partículas estudiadas mostró que la relación atómica Ni/La para todos los materiales estuvo de acuerdo con la estequiometría de 1.0 para la perovskita siendo para NL, NL/SBA-15 y NL/SBA-Hex de 0.96, 1.11 y 1.23, respectivamente (Apéndice C).

El TPR es una técnica de caracterización de sólidos que se lleva a cabo mediante la medición de velocidad del consumo de una mezcla gaseosa de H_2/N_2 en función de la temperatura de reducción de la fase metálica. Durante la medición, se obtiene un conjunto de picos que representan la reducción de una o varias especies químicas (Palmira, 2016). El proceso de cristalización consiste en la reducción del catión de metal de transición (M) de la perovskita madre

LaMO₃, en el proceso se forman diversos óxidos mixtos de La y M como intermediarios. El perfil H₂-TPR de los catalizadores sintetizados y su deconvolución con una función Voigt (Apéndice D) se presenta en la Figura 10

Figura 10.

Reducción a temperatura programada de la perovskita a granel y soportada en 10% H₂ en Ar a una velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹.



De acuerdo con los perfiles registrados, la perovskita másica presentó tres picos de reducción a 306°C, 336°C y 465°C. La relación de área entre la suma de los dos primeros picos y el tercero fue ~1.7. Este comportamiento corresponde a un mecanismo de reducción de dos pasos previamente reportado (Rouquerol et al., 2007), (Palmira, 2016). En el mecanismo, los dos primeros picos se atribuyen a la reducción de Ni³⁺ en la estructura de perovskita a Ni²⁺ y que lleva

a la formación de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ($2\text{LaNiO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$). En este caso, el hecho que la reducción de Ni^{3+} se refleje en dos picos en lugar de uno solo, puede ser debido a que existe una fracción de Ni^{3+} ubicada en los cristalitas que están en los bordes de los granos del sólido y que, por tanto, serían más difíciles de reducir. Seguido a esto, el tercer pico correspondiente a la reducción de Ni^{2+} en la estructura de perovskita a níquel metálico ($\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Por otra parte, las muestras de perovskita soportadas: NL/SBA-15 y NL/SBA-Hex, presentaron patrones de reducción similares, Figura 10. Ambos materiales mostraron una única zona de consumo de hidrógeno a temperaturas mayores a 400°C . Esto podría deberse a que la fase perovskita interactúa fuertemente con la sílice (Stassi, 2014) o al hecho de que esta fase tiene un tamaño de partícula nanométrico puesto que así la reducción es más difícil (Panagiotopoulou, Christodoulakis, Kondarides, & Boghosian, 2006). Considerando los cambios de morfología del soporte, los perfiles de reducción obtenidos mostraron que esta propiedad tuvo una influencia sobre la reducción de Ni presente en el catalizador. Donde los picos de reducción para el catalizador soportado en SBA-Hex tuvieron un desplazamiento a temperaturas menores en comparación con el catalizador soportado en SBA-15, yendo el primero desde 451 hasta 445; el segundo desde 580 hasta 567 y el tercero desde 727 hasta 719°C . En ambos casos, la diferencia de temperatura de dichos picos mostró una diferencia significativa en comparación con el catalizador NL. Es por esto que no hay una evidencia de la formación de la fase tipo perovskita sobre los soportes, suponiendo formaciones de otras especies como óxidos mixtos (Granger & Parvulescu, 2015).

La quimisorción es un tipo de caracterización que se emplea para evaluar de forma cuantitativa la cantidad de sitios metálicos expuestos en la superficie del catalizador, bajo el

supuesto de que en estos últimos se llevará a cabo la reacción catalítica (“Teoría y Diseño del Chemisorb | Micromeritics,” 2018). En la Tabla 1 y en el Apéndice E, se muestran los resultados e isothermas obtenidos por quimisorción de H_2 según las ecuaciones para la cantidad de Ni en superficie (Ecuación 6) y el porcentaje de dispersión (Ecuación 7). De acuerdo con los resultados de esta prueba, la dispersión del níquel en la superficie de los catalizadores fue la misma, promedio = 4.3%. Esto evidencia que la morfología del soporte no influyó la manera en que se distribuyeron las fases de níquel en la superficie del soporte. Por otro lado, comparando la perovskita másica (%D = 0.6) con los catalizadores soportados, se pudo apreciar que el uso del soporte de sílice incrementó ~7 veces la dispersión del níquel en el catalizador, cumpliéndose así el propósito de mejorar esta propiedad.

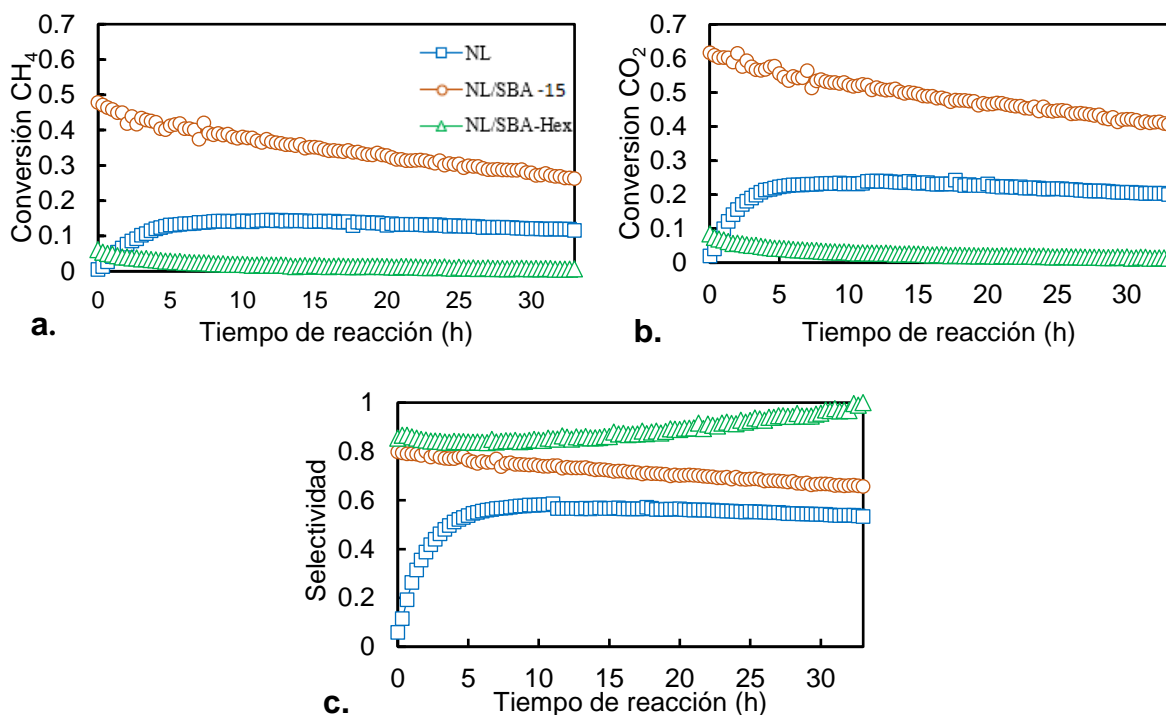
Por otra parte, el catalizador NL ha sido analizado en varios estudios catalíticos presentando dificultades en su desempeño en reacción debido a su baja área interfacial, es por esto que se emplea como referencia para los catalizadores soportados los cuales presentan cambios fisicoquímicos. De esta forma, el porcentaje de dispersión para los catalizadores soportados en SBA-15 es mayor en comparación con la perovskita másica, pese al bajo contenido de Ni total en los catalizadores (Tabla 1), esto comprueba que al usar una sílice mesoporosa como soporte en la síntesis de los catalizadores, la cantidad de metal activo en superficie aumenta.

3.2 Resultados catalíticos

El comportamiento catalítico de los materiales sintetizados en la reacción de reformado seco de metano se presenta en la Figura 11. Se observó que la conversión, selectividad y estabilidad de los catalizadores variaron de manera apreciable con el tiempo de reacción.

Figura 11.

(a) Conversión de metano, (b) Conversión de dióxido de carbono y (c) Relación molar de producto H_2/CO en perovskita a granel y soportada para reacción DRM a 700°C , 20: 20: 160 $CH_4: CO_2: N_2$ y gas por hora velocidad espacial de $1200\text{ L g}^{-1}\text{ h}^{-1}$.



En el caso de la perovskita másica, la conversión de CH_4 y CO_2 y la relación molar H_2/CO , considerada como la selectividad, aumentaron ligeramente durante las primeras 5h de la prueba y luego se mantuvieron constantes alrededor de 0.13, 0.22 y 0.56 respectivamente, durante el tiempo restante. Por otro lado, el catalizador soportado en SBA-15 exhibió la más alta conversión entre los catalizadores sintetizados, con una conversión inicial de CH_4 y CO_2 de 0.48 y 0.62, respectivamente, las cuales decayeron con el transcurso del tiempo, presentando una desactivación continua durante las 35h de reacción y a su vez, la relación molar H_2/CO disminuyó de 0.80 a 0.65.

Por último, el catalizador de perovskita soportado en la SBA-Hex mostró las conversiones iniciales más bajas de CH₄ y CO₂ de 0.06 y 0.08, mientras que la relación H₂/CO incrementó desde 0.85 hasta 1.00 después de 35h.

Los resultados de conversión y selectividad de los tres catalizadores se pueden explicar por la ocurrencia de la reacción inversa del gas al agua (RWGS) que se da en simultáneo con el reformado seco de metano dada la disponibilidad de hidrógeno (Ecuación 1 y 2). A partir de la estequiometría, en la Figura 11 se puede observar que, para el catalizador de perovskita másica, la conversión de CO₂ es ~2.00 veces la de CH₄ y la selectividad es ~0.50; es decir que se produce el doble de CO que de H₂, lo que indica que se está consumiendo CO₂ y H₂ en la reacción RWGS. Para los dos catalizadores soportados, la conversión de CO₂ es ~1.33 veces la de CH₄ y la selectividad es ~0.80 mayor que el catalizador másico. Lo que indica que al soportar perovskita en SBA-15 aumenta la selectividad.

Otra forma de analizar este comportamiento, es a través de un análisis termodinámico de las reacciones de DRM y RWGS usando el parámetro de aproximación al equilibrio el cual se expresa en las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{DRM} = \frac{P_{H_2}^2 P_{CH_4}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2}} \frac{1}{K_{eq,DRM}} \quad (\text{Ec.11})$$

$$\eta_{RWGS} = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \frac{1}{K_{eq,RWGS}} \quad (\text{Ec.12})$$

Donde, para la reacción j , η_j , es el parámetro de aproximación al equilibrio y $K_{eq,j}$ la constante de equilibrio de reacción para una determinada temperatura, P_i es la presión parcial del compuesto i a la salida del lecho catalítico (p_{atm}). Cabe resaltar que, si este parámetro es cercano a uno, la reacción se considera en equilibrio termodinámico.

El parámetro de aproximación al equilibrio termodinámico para el reformado seco de metano osciló entre $\sim 3.10 \times 10^{-7}$ y $\sim 4.00 \times 10^{-3}$, debido a que las pruebas se hicieron lejos del equilibrio, lo que es deseado para los ensayos de estabilidad. Esto a su vez ocasiona que la producción de H_2O a través de la reacción inversa del gas al agua esté limitada por la disponibilidad de H_2 (proveniente del CH_4) ya que el CO_2 se encuentra en exceso. Teniendo en cuenta lo anterior, los resultados obtenidos con estas expresiones para el catalizador de perovskita másico fueron $\eta_{DRM} \approx 8.97 \times 10^{-6}$ y $\eta_{RWGS} \approx 0.43$, los cuales se mantuvieron constantes durante el estado estacionario de la reacción. Para el catalizador soportado en SBA-15, se obtuvieron $\eta_{DRM} \approx 4.00 \times 10^{-3}$ y $\eta_{RWGS} \approx 0.75$ al inicio de la reacción mientras que a las 35h los parámetros fueron, $\eta_{DRM} \approx 1.68 \times 10^{-4}$ y $\eta_{RWGS} \approx 0.71$. Esta tendencia se debe a que las conversiones de reactivos decayeron, sin embargo, la generación de agua se mantuvo constante. Por lo tanto, el decaimiento de la selectividad fue debido al consumo de hidrógeno por la reacción RWGS. Una corroboración adicional de este hecho se ve en la variación de los flujos molares de los productos presentados en el Apéndice F. Por último, para el catalizador soportado en SBA-Hex, los parámetros fueron $\eta_{DRM} \approx 3.10 \times 10^{-7}$ y $\eta_{RWGS} \approx 0.06$, debido a las bajas conversiones de CH_4 y CO_2 . Por tanto, bajo estas condiciones, se favoreció la selectividad de la reacción del reformado seco de metano.

En cuanto a la estabilidad de los catalizadores estudiados, pudo estar influenciada por el contacto entre las fases níquel y óxido de lantano (Aramouni et al., 2018). En el caso de la perovskita másica se observó estabilidad, sugiriendo que hay un buen contacto entre dichas fases. Puede recordarse que después del proceso de reducción hecho antes de las pruebas catalíticas, las partículas de Ni se dispersan en la matriz de óxido de lantano. Este último reacciona con el CO_2

para producir oxicarbonato de lantano; sustancia que se asume puede eliminar las especies carbonosas depositadas sobre el níquel (Ecuación 5).

Mientras tanto, para los catalizadores soportados se observó poca estabilidad, lo que sugiere, un pobre contacto entre el níquel y el óxido de lantano; esto se puede evidenciar en el perfil de reducción para estos dos catalizadores (Figura 10), donde se aprecia una reducción de níquel en otras especies que posiblemente no estén en contacto con el óxido de lantano.

Teniendo en cuenta que estos catalizadores tienen un área superficial, dispersión, perfil de reducción y composición similares, se puede decir que la diferencia de actividad es principalmente morfológica. Las diferencias en la actividad de los catalizadores soportados se pueden deber a los procesos de circulación del flujo de reactivos y productos por los poros del catalizador ya que una mala circulación puede inducir a efectos de transferencia de masa. En este sentido, lo que eventualmente reduce la actividad del catalizador NL/SBA-Hex sería una baja tasa de transferencia de masa por una reducción del flujo molecular de reactivos y productos al interior de las esferas del soporte. Por su parte, el catalizador NL/SBA-15 no sufriría de una limitación parecida porque los reactivos y productos fluyen más fácilmente al interior y hacia el exterior de la estructura tubular del soporte.

Finalmente, en los estudios reportados de DRM se han presentado catalizadores de SBA-15 con una carga del ~40%p/p de perovskita soportada donde se obtuvo una conversión inicial de CH₄ y CO₂ de 0.9 y 0.75, respectivamente, utilizando velocidades espaciales (GSHV) de 24 y 36Lh⁻¹g⁻¹ (Rivas et al., 2010), (Granger & Parvulescu, 2015). Mientras que en el presente trabajo los catalizadores NL/SBA-15 y NL/SBA-Hex con una carga de ~8%p/p de perovskita soportada, se obtuvo conversiones iniciales de CH₄ y CO₂ de 0.48 y 0.62, empleando una velocidad espacial total (GSHV) de 1200Lh⁻¹g⁻¹, lo cual demuestra la capacidad de obtención de diferentes resultados

debido a la variedad de condiciones de síntesis del catalizador y de la reacción de reformado seco de metano.

4. Conclusiones

Este trabajo investigó la posible influencia de la morfología de una sílice tipo SBA-15 sobre las propiedades fisicoquímicas de las fases de Ni y La_2O_3 soportadas en ella. Posteriormente, se analizó el comportamiento catalítico de estos catalizadores en la reacción de reformado seco de metano (700°C por 35h). En específico, se sintetizaron dos sílices mesoporosas del tipo SBA-15: una con partículas tubulares de estructura cristalina y textura similar a la esperada para la SBA-15 y otra con partículas esféricas pero cuya estructura cristalina y textura correspondió a una sílice amorfa. Los resultados obtenidos permitieron concluir lo siguiente:

El cambio en la morfología de partículas tubulares a esféricas del soporte influyó sobre las propiedades superficiales medidas en las fases de Ni y La_2O_3 , debido a un desplazamiento a temperaturas menores que se obtuvo en los picos de reducción de TPR, indicando menor contacto entre dichas fases, lo que a su vez explica una posible reducción de níquel en otras especies distintas a las de perovskita. Por otra parte, la dispersión del níquel en la superficie fue similar para los catalizadores soportados pese a su cambio morfológico, es así como este último no influyó la manera en que se distribuyeron las fases de níquel en el soporte.

A partir de los resultados fisicoquímicos de los catalizadores soportados se puede diferenciar que el desempeño catalítico es influenciado por el cambio morfológico del soporte. Las conversiones de CH_4 y CO_2 para el catalizador NL/SBA-15 son ~ 7.6 veces mayor que el NL/SBA-

Hex, mostrando mejor actividad, debido a que la estructura tubular facilita la transferencia de masa. Por otra parte, el catalizador NL/SBA-Hex presentó un aumento en la selectividad, a diferencia del catalizador NL/SBA-15 la cual decae con el transcurso del tiempo, esto se explica mediante el equilibrio termodinámico donde el parámetro de aproximación de la NL/SBA-Hex para la reacción inversa del gas al agua es cercano a cero indicando bajo consumo de H_2 , favoreciendo la reacción de reformado seco de metano.

5. Recomendaciones

Estudiar con mayor profundidad la interacción entre las fases de Ni y La_2O_3 .

Analizar los cambios en la cinética de reacción debidos al efecto de confinamiento de las fases activas al interior de las esferas de sílice.

Referencias Bibliográficas

- Aramouni, N. A. K., Touma, J. G., Tarboush, B. A., Zeaiter, J., & Ahmad, M. N. (2018). Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2570–2585. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.09.076>
- Arora, S., & Prasad, R. (2016). An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC Advances*, 6(110), 108668–108688. <https://doi.org/10.1039/c6ra20450c>
- Baldovino, V., & Pérez, D. (2003). *REFORMADO DE METANO CON CO2 SOBRE CATALIZADORES Ni/La2O3 OBTENIDOS A PARTIR DE LA PEROVSKITA LaNiO3*. Universidad Industrial de Santander .
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Björk, E. M. (2017). Synthesizing and characterizing mesoporous silica SBA-15: A hands-on laboratory experiment for undergraduates using various instrumental techniques. *Journal of Chemical Education*, 94(1), 91–94. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b01033>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Cao, L., Man, T., & Kruk, M. (2009). Synthesis of ultra-large-pore SBA-15 silica with two-dimensional hexagonal structure using triisopropylbenzene as micelle expander. *Chemistry of Materials*, 21(6), 1144–1153. <https://doi.org/10.1021/cm8012733>
- Civera, A., Pavese, M., Saracco, G., & Specchia, V. (2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, 83(1–4), 199–211.

[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00220-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00220-7)

Cristalografía. Dispersión y difracción. Ley de Bragg. (2018). Retrieved May 27, 2020, from https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html

Dadgar, F., Myrstad, R., Pfeifer, P., Holmen, A., & Venvik, H. J. (2016). Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction. *Catalysis Today*, 270, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.024>

Ferrer, D. (2012). *Materiales mesoporosos MCM-41 Y SBA-15*. Instituto tecnológico de ciudad madero. Retrieved from https://es.slideshare.net/mtroavidmaciasferrer/materiales-mesoporosos-sba15-y-mcm41?from_action=save

García Sánchez, D. P. (2014). Modificación taxtural y ácida de sílice mesoporosa tipo SBA-15 para soporte catalítico. *Lincoln Arsyad*, 3(2), 1–46. <https://doi.org/http://dx.doi.org/110.21043/equilibrium.v3i2.1268>

Granger, P., & Parvulescu, V. I. (2015). *Perovskites and Related Mixed Oxides*. *Perovskites and Related Mixed Oxides*. <https://doi.org/10.1002/9783527686605>

Hayakawa, T., Suzuki, S., Nakamura, J., Uchijima, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., ... Takehira, K. (1999). CO₂ reforming of CH₄ over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method. *Applied Catalysis A: General*, 183(2), 273–285. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00071-X)

Huang, L., & Kruk, M. (2012). Synthesis of ultra-large-pore FDU-12 silica using ethylbenzene as micelle expander. *Journal of Colloid and Interface Science*, 365(1), 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.044>

Kailasam, K., Xie, X., Thomas, A., Zhu, J., & Schomaecker, R. (2011). High-Surface-Area SBA-15 with Enhanced Mesopore Connectivity by the Addition of Poly(vinyl alcohol). *Chemistry of Materials*, 23(8), 2062–2067. <https://doi.org/10.1021/cm1028639>

Koekkoek, A. J. J., van Veen, J. A. R., Gerttisen, P. B., Giltay, P., Magusin, P. C. M. M., & Hensen, E. J. M. (2012). Brønsted acidity of Al/SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.019>

- Kruk, M., & Cao, L. (2007). Pore size tailoring in large-pore SBA-15 silica synthesized in the presence of hexane. *Langmuir*, 23(13), 7247–7254. <https://doi.org/10.1021/la0702178>
- Lavoie, J.-M., & Luis Sanchez, J. (2014). Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00081>
- Mallesham, B., Sudarsanam, P., Venkata Shiva Reddy, B., Govinda Rao, B., & Reddy, B. M. (2018). Nanostructured Nickel/Silica Catalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ACS Omega*, 3(12), 16839–16849. research-article. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02008>
- Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125(3), 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
- Muraleedharan Nair, M., & Kaliaguine, S. (2016). Structured catalysts for dry reforming of methane. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 4049–4060. <https://doi.org/10.1039/c5nj03268g>
- Nagarajan, R., Barry, M., & Ruckenstein, E. (1986). Unusual Selectivity in Solubilization by Block Copolymer Micelles. *Langmuir*, 2(2), 210–215. <https://doi.org/10.1021/la00068a017>
- Palmira, S. (2016). *Catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis mediante reformado seco de metano*. Universidad Nacional Del Litoral.
- Panagiotopoulou, P., Christodoulakis, A., Kondarides, D. I., & Boghosian, S. (2006). Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 240(2), 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.012>
- Peña, J., & Sandoval, V. (2017). Diseño, Construcción y Puesta en Marcha de un Sistema Automatizado de Reactores a Escala laboratorio, Acoplado a Cromatografía de Gases para Reacciones de Oxidación y Reformado., 1–85.
- Rahmanzadeh, L., & Taghizadeh, M. (2019). Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming Using Ce- and La- Modified Mesoporous MCM-41 Supported Nickel-Based

- Catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(8), 1–17. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0212>
- Restrepo-Garcia, J. R., Baldovino-Medrano, V. G., & Giraldo, S. A. (2016). Improving the selectivity in hydrocracking of phenanthrene over mesoporous Al-SBA-15 based Fe–W catalysts by enhancing mesoporosity and acidity. *Applied Catalysis A: General*, 510, 98–109. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.10.051>
- Restrepo-Garcia, J. R., Ramírez, G. E., & Baldovino-Medrano, V. G. (2018). Hydroprocessing of Phenanthrene Over Sulfided Fe–W Supported on Modified SBA-15. *Catalysis Letters*, 148(2), 621–641. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2269-0>
- Rivas, I., Alvarez, J., Pietri, E., Pérez-Zurita, M. J., & Goldwasser, M. R. (2010). Perovskite-type oxides in methane dry reforming: Effect of their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host. *Catalysis Today*, 149(3–4), 388–393. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.028>
- Romero Blanco, F. (2015). Caracterización Elemental Y Estructural De Cementos Tipo I, 76.
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 160, pp. 49–56). Elsevier B.V. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
- Sánchez, D. P. G., Duarte, S. A. G., & García, J. R. R. (2014). *Modificación textual y ácida de sílice mesoporosa tipo SBA-15 para soporte catalítico*.
- Sayari, A., Han, B. H., & Yang, Y. (2004). Simple synthesis route to monodispersed SBA-15 silica rods. *Journal of the American Chemical Society*, 126(44), 14348–14349. <https://doi.org/10.1021/ja0478734>
- SIAC-Minambiente. (n.d.). Gases de Efecto Invernadero (GEI) - IDEAM.
- Singh, S., Zubenko, D., & Rosen, B. A. (2016). Influence of LaNiO₃ Shape on Its Solid-Phase Crystallization into Coke-Free Reforming Catalysts. *ACS Catalysis*, 6(7), 4199–4205. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00673>

Stassi, J. P. (2014). Desarrollo de Catalizadores de Metales Nobles Soportados para Hidrogenaciones Selectivas en Química Fina, 333.

Tanaka, H., & Misono, M. (2001). Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(5), 381–387. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00035-3)

Teoría y Diseño del Chemisorb | Micromeritics. (2018). Retrieved May 28, 2020, from <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ChemiSorb-2720-2750/Teoría-y-Diseño-del-Chemisorb.aspx>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

US Department of Commerce, N. E. S. R. L. (n.d.). ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network.

Usman, M., Wan Daud, W. M. A., & Abbas, H. F. (2015). Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 710–744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>

Wang, N., Yu, X., Wang, Y., Chu, W., & Liu, M. (2013a). A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO₃ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. *Catalysis Today*, 212, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.022>

Wang, N., Yu, X., Wang, Y., Chu, W., & Liu, M. (2013b). A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO₃ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. *Catalysis Today*, 212, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.022>

Westerman, D. W. B., Ruffio, I. E., Wainwright, M. S., & Foster, N. R. (1980). Chemical analysis of vanadium pentoxide catalysts. *Analytica Chimica Acta*, 117(C), 285–291. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(80\)87028-0](https://doi.org/10.1016/0003-2670(80)87028-0)

Apéndices

Apéndice A. Réplica de isotermas de adsorción y desorción de N₂, volumen y distribución de tamaño de poro de los catalizadores sintetizados.

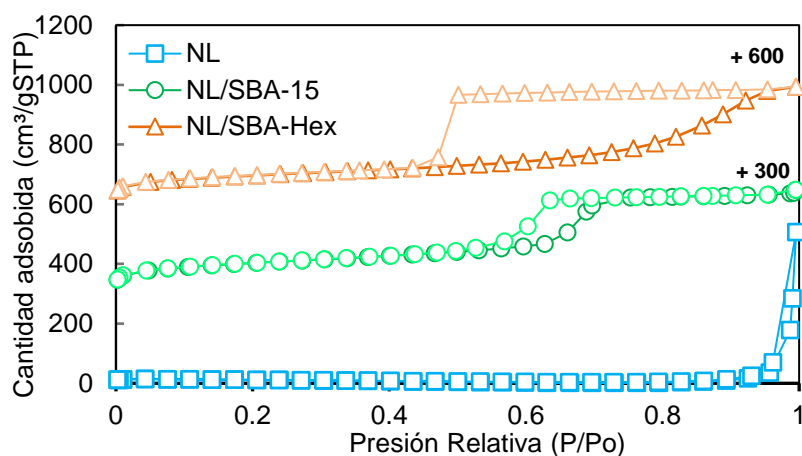


Figura A1. Isotermas de Fisisorción de N₂ de los catalizadores (NL, NL/SBA-15, NL/SBA-Hex).

Tabla A1. Características de textura de los catalizadores.

Muestra	Área superficial BET (m ² g ⁻¹) S _{BET}	Volumen de poro (cm ³) V _p	Tamaño de poro (nm) W _p
NL	2,99	0,039	93,8
NL / SBA-15	371	0,48	6,4
NL / SBA-Hex	345	0,56	9,3

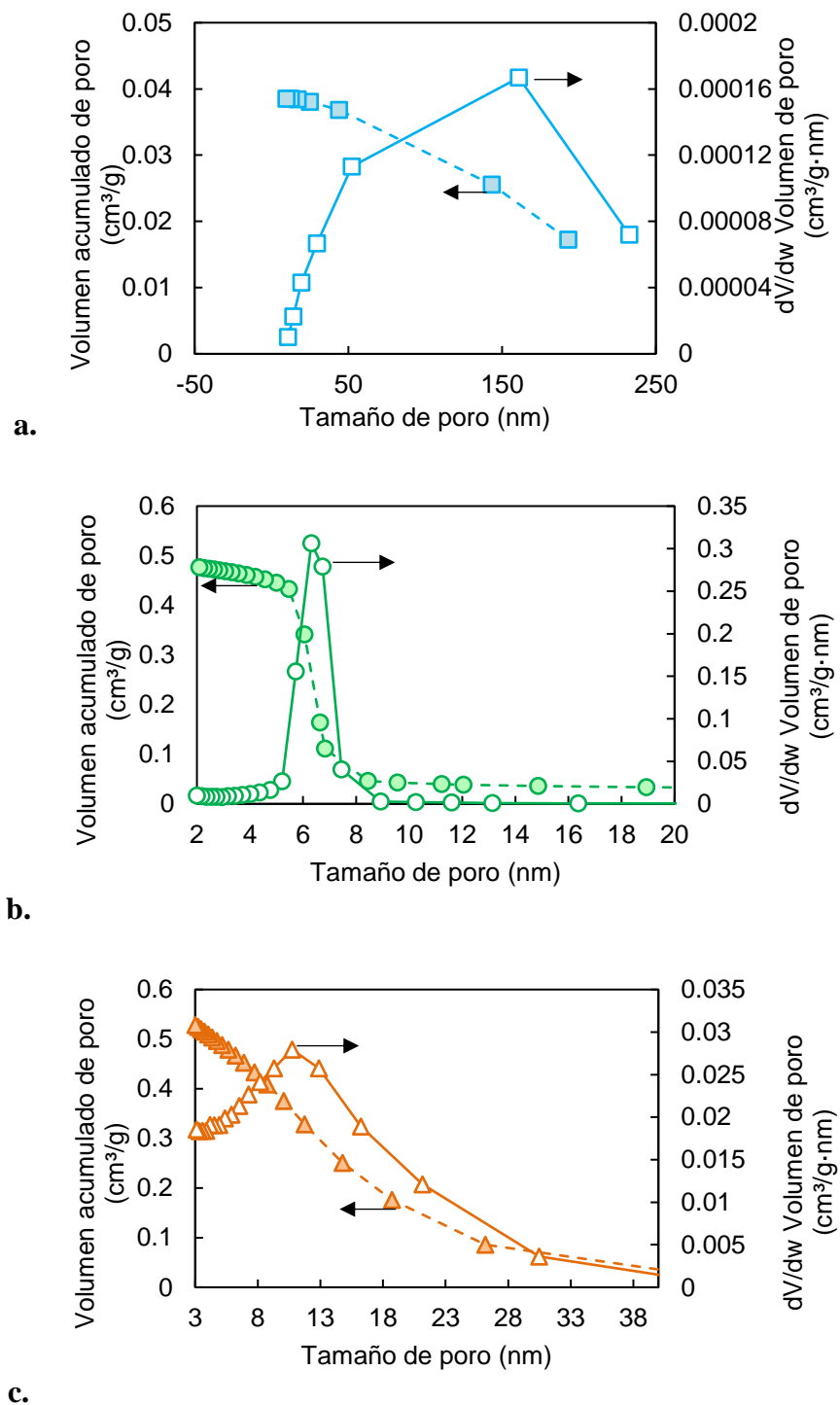


Figura A2. Volumen y distribución de tamaño de poro de los catalizadores (a) NL, (b) NL/SBA-

15, (c) NL/SBA-Hex

Apéndice B. Isotermas de adsorción y desorción de N₂, volumen y distribución de tamaño de poro de los catalizadores reducidos.

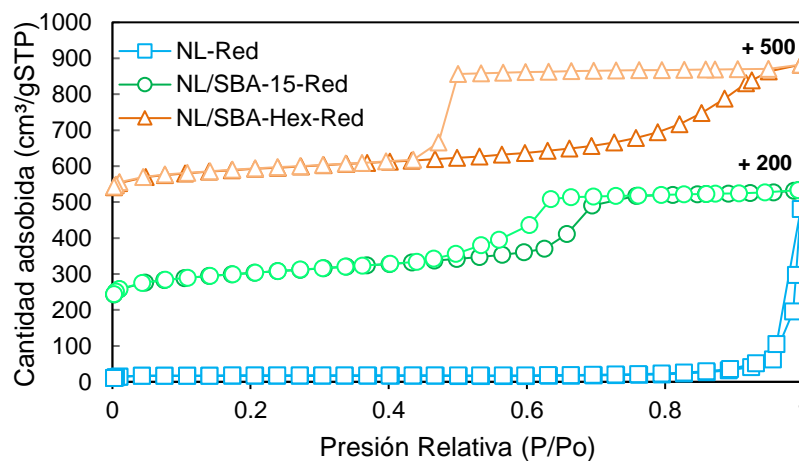


Figura B1. Isotermas de Fisisorción de N₂ de los catalizadores reducidos (NL-Red, NL/SBA-15-Red, NL/SBA-Hex-Red).

Tabla B1. Características de textura de los catalizadores reducidos.

Muestra	Área superficial BET (m ² g ⁻¹) S _{BET}	Volumen de poro (cm ³) V _p	Tamaño de poro (nm) W _p
NL-Red	3,64	0,036	82,3
NL / SBA-15-Red	370	0,49	5,9
NL / SBA-Hex-Red	331	0,54	9,2

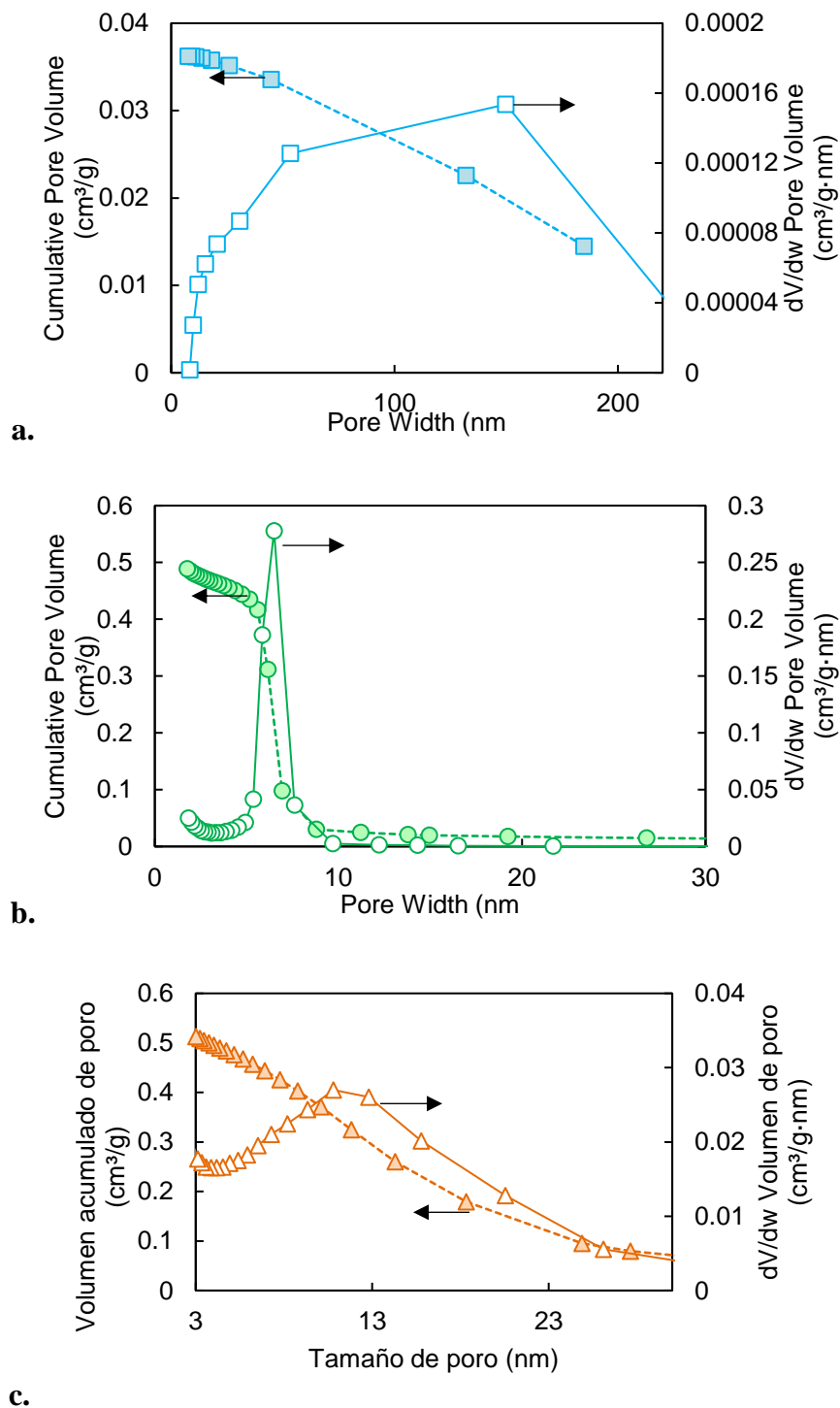


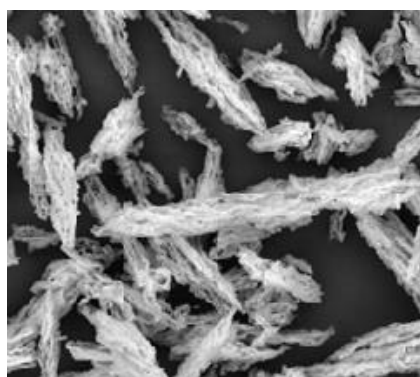
Figura B2. Volumen y distribución de tamaño de poro de los catalizadores reducidos **a.** NL-Red,

b. NL/SBA-15-Red, **c.** NL/SBA-Hex-Red.

Apéndice C. Micrografías electrónicas de barrido (izquierda) y la composición EDS correspondiente (derecha) de a. NL, b. NL / SBA-15 y c. NL/SBA-Hex.



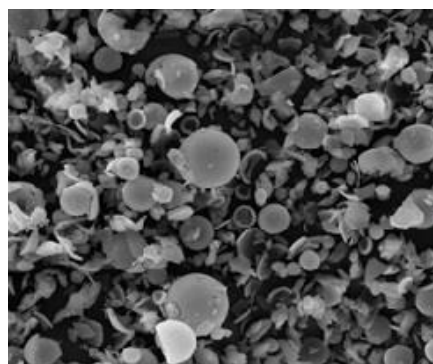
Element	At %
C	6.42
O	31.99
La	29.82
Ni	28.64
Cr	0.37
Au	1.76



Element	At %
C	22.39
O	54.54
Si	21.66
La	0.53
Ni	0.59
Au	0.30

a.

b.



Element	At %
C	7.90
O	59.85
Si	30.68
La	0.47
Ni	0.58
Au	0.47

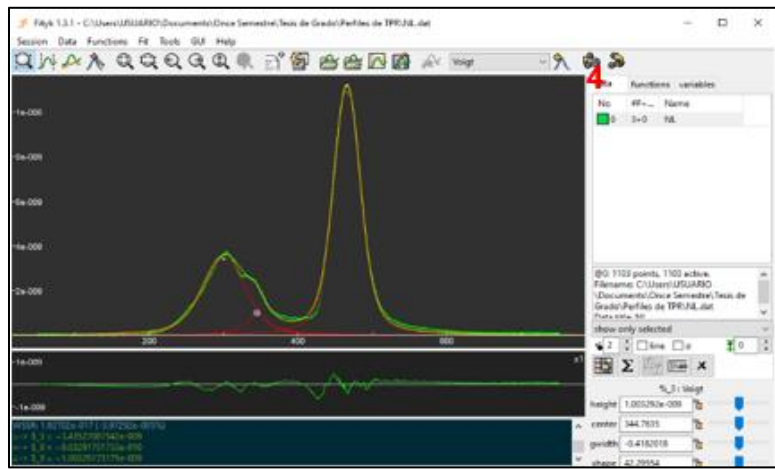
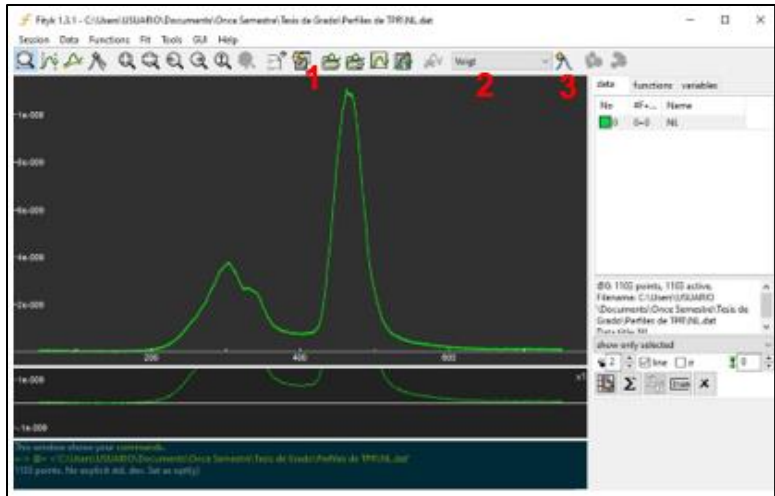
c.

Apéndice D. Proceso de deconvolución con una función de Voigt para los perfiles de reducción de temperatura programada de la perovskita a granel y soportada.

Fityk es una aplicación de análisis de datos y ajuste de curvas , utilizada principalmente para ajustar funciones analíticas en forma de campana a datos experimentales. Originalmente, Fityk fue desarrollado para analizar datos de difracción de polvo . También se usa en otros campos que requieren análisis de pico y ajuste de pico, como la cromatografía o varios tipos de espectroscopia .

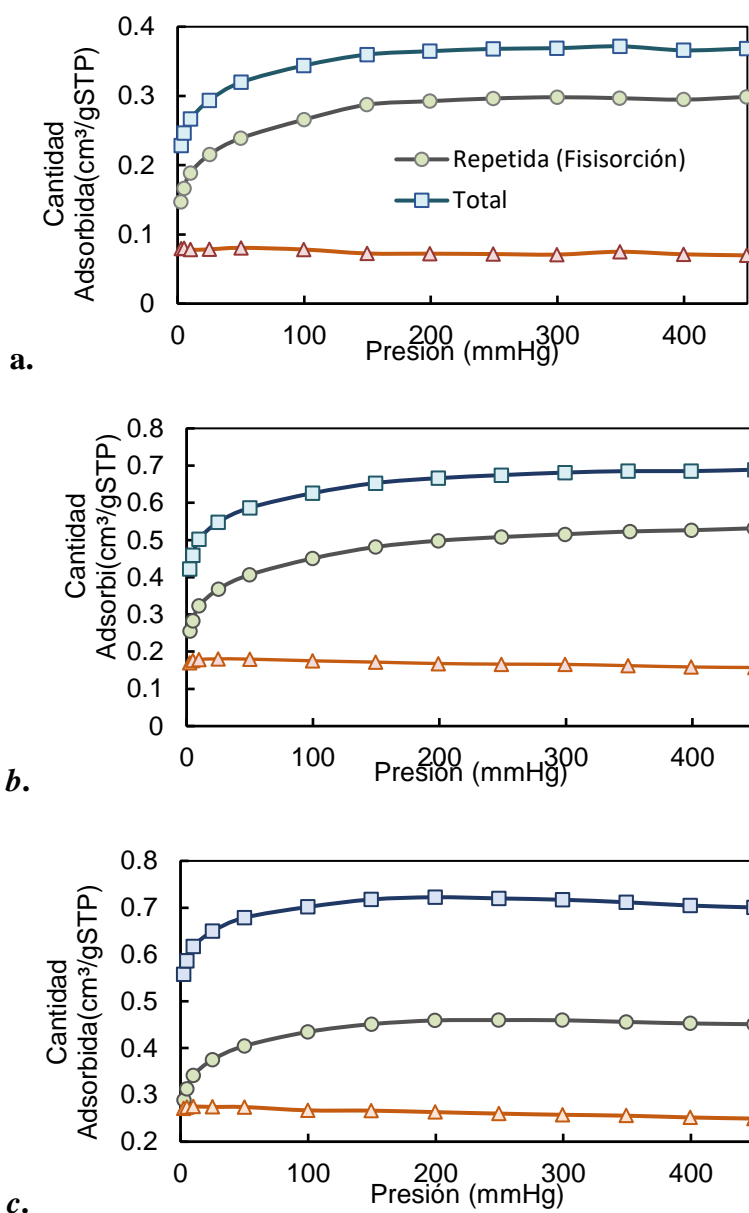
Para realizar el ajuste de los picos se realiza el siguiente procedimiento en el software:

1. Abrir los datos en el software dando clic en la opción Load File.
2. Luego se busca la función voigt.
3. Para agregar las curvas que ajustan a cada pico de la en la opción auto – add.
4. Luego de agregar las curvas deconvolución, con ayuda de la opción start fitting se ajustan automáticamente con la curva original.



Apéndice E. Isotermas de quimisorción para los catalizadores a. NL/SBA-Hex, b. NL/SBA-15 y c. NL.

Donde la Isoterma Total corresponde al proceso de fisisorción y quimisorción, la Isoterma Repetida corresponde al proceso de vació, el cual, remueve lo fisisorbido y la Isoterma de Diferencia corresponde a la cantidad quimisorbida.



Apéndice F. Flujo molar de los reactivos y productos a. NL/SBA-Hex, b. NL/SBA-15 y c. NL en el reformado seco de metano.

