

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL Ni  
SOPORTADO SOBRE MANGANITAS TIPO RUDDLESDEN-POPPER  
OBTENIDO POR IMPREGNACIÓN Y EXSOLUCIÓN EN EL REFORMADO  
DE METANO CON VAPOR A CONDICIONES DE PILA SOFC**

**JEISON CAMILO MARQUEZ FONSECA**

**ERIKA TATIANA QUINTERO PACHECO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN INTERFASE  
BUCARAMANGA**

**2018**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL Ni  
SOPORTADO SOBRE MANGANITAS TIPO RUDDLESDEN-POPPER  
OBTENIDO POR IMPREGNACIÓN Y EXSOLUCIÓN EN EL REFORMADO  
DE METANO CON VAPOR A CONDICIONES DE PILA SOFC**

**JEISON CAMILO MARQUEZ FONSECA**

**ERIKA TATIANA QUINTERO PACHECO**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de: Ingeniero Químico**

**DIRECTOR:**

**GILLES HENRI GAUTHIER, Ph.D. Fisico-química de sólidos**

**CODIRECTORES:**

**MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA, Ph.D. Química**

**JUAN SEBASTIÁN VECINO MANTILLA, M.Sc. Química sostenible**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN INTERFASE  
BUCARAMANGA**

**2018**

*Principalmente a mis padres, Marina y Jorge, por ser ellos mi motor a lo largo de este camino, gracias a todos los esfuerzos que hicieron para darme siempre lo mejor, en este caso una gran educación.*

*A mis hermanas, Diana, Nini, Jenny y Lynda, por ser un ejemplo a seguir para mí, por brindarme los mejores aprendizajes, sin ello, nada hubiese sido igual. A mi sobrina por dejarse guiar por el mejor camino, el de la educación.*

*A mis mejores amigos del colegio, que gracias a la vida pude compartir con ellos más años de los esperados, debido a que compartimos la misma universidad.*

*A los grandes amigos que me deja esta etapa de mi vida, la cual ha sido la mejor hasta el momento, especialmente a Ximena y Sergio, gracias a ellos todo fue posible, compartimos el mismo sueño de llegar a este gran día, el cual no fue nada fácil, pero que hoy podemos decir que tanto esfuerzo valió la pena y por supuesto que LO LOGRAMOS.*

*A todos los profesores que me brindaron su conocimiento a lo largo de estos 5 años, principalmente al profe Gilles y la profe Paola que se convirtieron en nuestros padres en este último escalafón de nuestra etapa universitaria, gracias por todo el apoyo brindado.*

*Por supuesto a Sebastián (el mejor padre) y Camilo (mi esposo), las personas con las que se pudo llegar al día más importante, gracias por encajar tanto en mí y hacer de ello el mejor equipo de trabajo, porque sin duda lo fue.*

*A mi linda UIS, orgullosa de pertenecer a ella.*

*Erika Quintero*

A mi madre, Yeny, y a mi abuela, Mercedes, ustedes me han hecho el hombre que soy hoy.

A la UIS, que me acogió en estos 5 años y me formó como persona en maneras que nunca hubiese imaginado, a todos mis compañeros y profesores que de alguna manera dejaron una huella en mí, especialmente al profe Paola y al profe Gilles.

A Sebastián, por su apoyo incondicional y por compartir con nosotros todo su conocimiento, experiencia y pasión por la investigación, sin duda fue como nuestro padre.

A Erika, por este año en el que realmente aprendí lo valioso del trabajo en grupo, por estar ahí apoyándome a superar todos los obstáculos que se nos presentaron y alcanzar este gran objetivo juntos. Por las risas, las canciones, los bailes, los proyectos multimedia y sobre todo por su amistad. ¡La mejor esposa ¡

Camilo Fonseca.

## AGRADECIMIENTOS

Al profesor Gilles Gauthier, por darnos la oportunidad de realizar este proyecto bajo su tutoría y brindarnos parte de su conocimiento para guiarnos por el mejor camino.

A la profesora Paola Maradei, por abrirnos las puertas del grupo INTERFASE, por compartir con nosotros su conocimiento, gentileza y carisma.

A Sebastián Vecino, por ser la persona que estuvo con nosotros a lo largo de todo el proyecto, por su paciencia, por compartir con nosotros todo su conocimiento y experiencia en investigación y por ser esa gran persona con nosotros, sin eso nada hubiese sido igual.

Al grupo de investigación INTERFASE por brindarnos todo el apoyo necesario para el desarrollo de este gran trabajo, nos quedan muchos recuerdos allí y grandes amistades.

Al laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, por colaborarnos con la medición de las muestras en el marco de este trabajo.

Al laboratorio de microscopía de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración con los análisis de las muestras sintetizadas en este proyecto.

A Colciencias, por brindarnos apoyo económico en el marco de la realización de este proyecto.

A la Escuela de Ingeniería Química y a la Universidad Industrial de Santander, por ser nuestra alma máter, por formarnos no solo como profesionales, sino como seres humanos.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>14</b>
<b>1. METODOLOGÍA</b> .....	<b>22</b>
<b>1.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL <math>\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4</math> (LSMO)</b> .....	<b>22</b>
<b>1.2. IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE</b> .....	<b>23</b>
<b>1.3. ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DEL MATERIAL LSMO/NiO</b> .....	<b>24</b>
<b>1.4. ESTUDIO CATALÍTICO</b> .....	<b>24</b>
1.4.1. Unidad de reformado de metano con vapor a escala laboratorio.....	24
1.4.2. Carga del reactor. ....	24
1.4.3. Reacción. ....	25
1.4.3.2. Puesta en marcha del proceso. ....	27
1.4.4. Variables del proceso. ....	28
<b>2. RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL (LSMO)</b> .....	<b>29</b>
<b>2.2. ESTUDIO DE LA IMPREGNACIÓN Y REDUCCIÓN DEL MATERIAL LSMO</b> .....	<b>30</b>
<b>2.3. ESTUDIO CATALÍTICO</b> .....	<b>33</b>
2.3.1. Régimen cinético. ....	33
2.3.2. Estudio comparativo de los dos materiales a 750 °C y 8 h de reducción. .....	34
2.3.3. Estudio comparativo de los dos materiales a 800 °C y a dos tiempos de reducción (4 y 8 h). ....	37
2.3.4. Estudio comparativo de los dos materiales a 850 °C y a dos tiempos de reducción (4 y 8 h). ....	38
<b>3. CONCLUSIONES</b> .....	<b>43</b>
<b>4. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>45</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>46</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>54</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>62</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una celda de combustible. Modificada de [11].....	16
Figura 2. Estructura de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ , ejemplo de fase de tipo Ruddlesden-Popper con $n=1$ . Modificado de [18] .....	19
Figura 3. Esquema general de la metodología .....	22
Figura 4. Esquema unidad de reformado con vapor a escala de laboratorio ....	25
Figura 5. Lecho catalítico .....	26
Figura 6. Análisis DRX de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ (LSMO) .....	29
Figura 7. Difractogramas del material LSMO/Ni a distintas condiciones de reducción .....	31
Figura 8. Resultados SEM para LSMO/Ni a) 850 °C y 4 h b) 800 °C y 4h c) 750 °C y 8h .....	32
Figura 9. Conversión de $\text{CH}_4$ a diferentes flujos de reactivos a 850 °C .....	33
Figura 10. Conversión de $\text{CH}_4$ para LSMO <sub>2</sub> /Ni y LSMO/Ni a 750 °C y 8h de exsolución y reducción respectivamente .....	35
Figura 11. Mecanismo hipotético de reoxidación y reversión de la exsolución .	35
Figura 12. Conversión de $\text{CH}_4$ para LSMO <sub>2</sub> /Ni y LSMO/Ni a 800°C a distintos tiempos de exsolución y reducción respectivamente .....	37
Figura 13. Conversión de $\text{CH}_4$ para LSMO <sub>2</sub> /Ni y LSMO/Ni a 850°C a distintos tiempos de exsolución y reducción respectivamente .....	39
Figura 14. Conversión de $\text{CH}_4$ LSMO/Ni a 750, 800 y 850 °C a distintos tiempos de reducción .....	40
Figura 15. Selectividad por el CO y el CO <sub>2</sub> y relación H <sub>2</sub> /CO de los materiales LSMO/Ni y LSMO <sub>2</sub> /Ni a 850 °C y distintos tiempos de reducción .....	42

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Condiciones de operación del sistema de reducción-reacción .....	26
Tabla 2. Comparación de los parámetros de red del LSMO .....	30

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A: CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA SÍNTESIS DEL LSMO Y POSTERIOR IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE.....	62
ANEXO B. PROGRAMACIÓN DEL CROMATÓGRAFO .....	67
ANEXO C. CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO .....	69
ANEXO D. PARÁMETROS DE RED OBTENIDOS PARA EL MATERIAL LSMO.....	71
ANEXO E. DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA DE Ni EL SOPORTE DEL MATERIAL ANTES DE LA REACCIÓN .....	73
ANEXO F. TABLAS DE ANÁLISIS ANOVA PARA LA COMPARACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE CH <sub>4</sub> A DISTINTAS CONDICIONES DE REACCIÓN .....	79
ANEXO G. SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO CON VAPOR DE METANO: CONDICIONES DE EQUILIBRIO .....	81
ANEXO H. DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA DE Ni EL SOPORTE DEL MATERIAL DESPUÉS DE LA REACCIÓN .....	84
ANEXO I. EVOLUCIÓN DE LAS COMPOSICIONES DE REACTIVOS Y PRODUCTOS EN EL TIEMPO DE REACCIÓN .....	88

## RESUMEN

**TITULO:** ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL Ni SOPORTADO SOBRE MANGANITAS TIPO RUDDLESDEN-POPPER OBTENIDO POR IMPREGNACIÓN Y EXSOLUCIÓN EN EL REFORMADO DE METANO CON VAPOR A CONDICIONES DE PILA SOFC\*.

**AUTORES:** MARQUEZ FONSECA, Jeison Camilo\*\*, QUINTERO PACHECO, Erika Tatiana\*\*.

**PALABRAS CLAVE:** SOFC, ánodo, exsolución, impregnación, actividad catalítica, reformado con vapor.

### DESCRIPCIÓN:

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) se proyectan como una alternativa al uso convencional de combustibles fósiles, debido a que han sido utilizadas muy eficientemente para la generación de energía eléctrica por medio de su descomposición electroquímica y no de su combustión, generando así menos emisiones de gases de efecto invernadero. En trabajos anteriores realizados en el grupo INTERFASE, se ha demostrado la viabilidad del material  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$  de tipo Ruddlesden-Popper (RP) como ánodo para SOFC alimentada con  $\text{CH}_4$  por su bajo coeficiente de expansión, además de presentar exsolución del Ni en atmósfera reductora para formar una fase RP tipo  $(\text{La,Sr})_2\text{MnO}_4$  a 850 °C y 16 h de reducción con un 5 %m/m de Ni, por lo cual exhibe propiedades catalíticas para el reformado con vapor de  $\text{CH}_4$ . En este estudio, se decidió hacer una evaluación comparativa de la actividad catalítica del material antes mencionado y del obtenido por el método de impregnación húmeda incipiente,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4/\text{Ni}$ . Dicha comparación se realizó a varias temperaturas ( $T=750, 800$  y  $850$  °C) y tiempos de reducción ( $t=4$  y  $8$  h). A 850 °C, el material obtenido por exsolución permitió alcanzar una conversión de aproximadamente 10 %mol para una relación vapor/carbono (S/C) mínima de 0.15. Durante el tiempo de reacción no se observó desactivación del material, manteniendo siempre una selectividad alta del 86 % hacia la reacción de reformado, mientras que en el material impregnado se observó una conversión de 8 %mol aproximadamente, presentando sinterización de las nanopartículas de Ni y disminución de la selectividad al 80 %.

---

\* Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico.

\*\*Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Director: Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Codirectores: María Paola Maradei García, Ph.D. Juan Sebastián Vecino Mantilla M.Sc.

## ABSTRACT

**TITLE:** COMPARATIVE STUDY OF CATALYTIC PROPERTIES FOR METHANE STEAM REFORMING IN SOFC ANODE CONDITIONS OF NICKEL-DOPED RUDDLESDEN-POPPER MANGANITES OBTAINED BY IMPREGNATION AND EXSOLUTION\*.

**AUTHORS:** MARQUEZ FONSECA, Jeison Camilo\*\*, QUINTERO PACHECO, Erika Tatiana\*\*.

**KEYWORDS:** SOFC, anode, exsolution, impregnation, comparative study, catalytic activity, steam reforming.

### DESCRIPTION:

Solid oxide fuel cells (SOFC) are a promising alternative to conventional use of fossil fuels, as they can generate electric energy very efficiently through the fuel's electrochemical decomposition, not its combustion, decreasing greenhouse gas emissions. Recent studies in INTERFASE group have shown the viability of  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$  (LSMNiO) material of Ruddlesden-Popper (RP) structure as anode for SOFC fed with  $\text{CH}_4$ , due to its low expansion coefficient. Such compound exhibits exsolution of Ni in reducing atmosphere, forming a  $(\text{La,Sr})_2\text{MnO}_4$ -type RP phase with 5% m/m of Ni at 850 °C and 16 h of reduction, whence it shows catalytic properties for steam reforming of  $\text{CH}_4$ . The present work aims to compare the catalytic activity of the previous material and the one obtained by the incipient wet impregnation method,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  (LSMO/Ni). The comparative study was performed under different reduction conditions, *i.e.* temperature ( $T=750, 800$  and  $850$  °C) and time ( $t=4$  and  $8$  h). At 850 °C, the material obtained by exsolution shows quicker conversion stability than the material obtained by impregnation, reaching a conversion of nearly 10 %mol using a minimal steam/carbon ratio (S/C) of 0.15, without showing deactivation during the reaction, with high stability and selectivity of 86 % over the reforming reaction, while the impregnated material reaches a conversion of nearly 8 %mol, showing sintering of the Ni nanoparticles and a decrease of the selectivity to 80 %.

---

\*Graduation Project to qualify for the degree in Chemical Engineering.

\*\*Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Universidad Industrial de Santander. Director: Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Co-directors: María Paola Maradei García, Ph.D. Juan Sebastián Vecino Mantilla M.Sc.

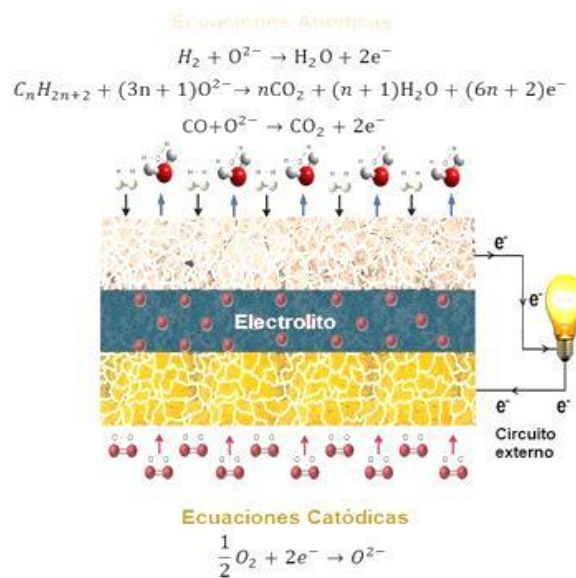
## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la crisis energética y ambiental ha retado a la academia al desarrollo de nuevas tecnologías que permitan entender mejor los fenómenos climáticos, así como disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [1–3]. Dentro de este marco de responsabilización por el cuidado del medio ambiente, las celdas de combustible se han proyectado como una alternativa promisoría para la producción de energía limpia en aplicaciones a pequeña escala, como sistemas de cogeneración de calor y energía (CHP, por sus siglas en inglés) [4]. Además, entre sus ventajas se encuentran la alta eficiencia de conversión energética desde el punto de vista termodinámico (40 al 60 %) y la reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero, óxidos de nitrógeno y de azufre y material particulado. Lo anterior, se debe a que estos dispositivos generan energía a partir de la oxidación electroquímica de un combustible y no de su combustión [5]. Por ejemplo, si se usan directamente con hidrógeno ( $H_2$ ), las emisiones totales se pueden considerar nulas, mientras que si se trabajan con combustibles hidrocarbonados, estas son 2 veces menores que con otros sistemas de generación eléctrica [6–10].

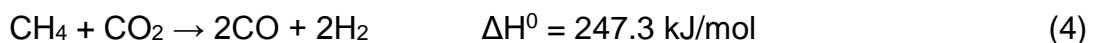
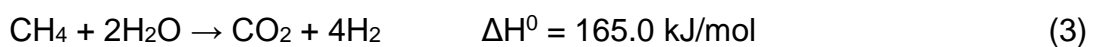
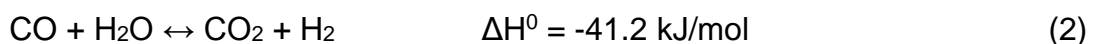
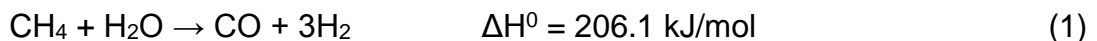
Dentro de los diferentes tipos de celdas de combustible sobresalen las de Óxido Sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) en las cuales todos los componentes son sólidos y funcionan en el rango de temperatura de 500 °C a 1000 °C [6]. Sus electrodos son cerámicas o *composites* cerámica/metal (CERMET) porosos; el ánodo, el cual es alimentado con el combustible, donde ocurre la reacción de oxidación, y el cátodo, el cual se alimenta con oxígeno ( $O_2$ ) proveniente del aire para reducirlo en iones  $O^{2-}$ . Ambos se encuentran en contacto con un electrolito, que es una cerámica densa (impermeable a los gases) y a través de la cual fluyen únicamente los iones  $O^{2-}$ . Finalmente, las

celdas cuentan también con un circuito externo que cierra el ciclo de flujo de electrones (Figura 1) [5,11].

Figura 1. Esquema de una celda de combustible. Modificada de [11]



Las SOFC poseen diferentes ventajas, una de ellas es la flexibilidad en el uso de combustibles. Éstas pueden ser alimentadas con metano (CH<sub>4</sub>) en lugar de hacerlo directamente con H<sub>2</sub>, ya que las altas temperaturas de operación permiten el reformado catalítico *in situ* con vapor de agua o CO<sub>2</sub> (reformado en seco) y, por tanto, la producción de H<sub>2</sub>. Las reacciones que intervienen se muestran las ecuaciones 1-4 [13].



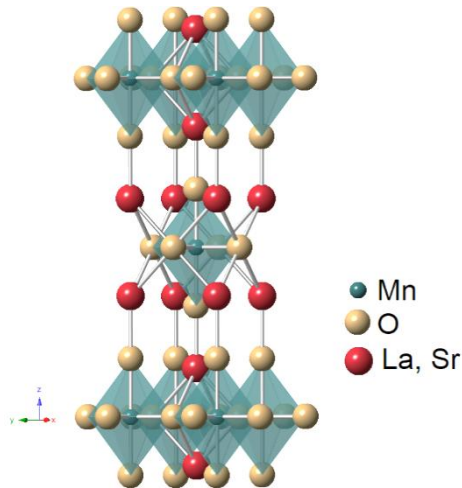
El uso del gas natural (cuya composición es principalmente  $\text{CH}_4$ ) en la celda tiene la ventaja de eliminar los problemas asociados al manejo del  $\text{H}_2$ , además de reducir etapas externas de reformado previas a la celda. Sin embargo, las impurezas propias de estos combustibles naturales, en muchas ocasiones terminan afectando la actividad catalítica de los materiales (comúnmente a base de Níquel (Ni)) una vez son adsorbidas en la superficie. Este es el caso del ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que en concentraciones de partes por millón y en rangos de temperatura elevados ( $550\text{ °C}$  a  $750\text{ °C}$ ), envenena el catalizador [10]. El níquel como catalizador ha mostrado tener un gran desempeño, sin embargo, éste también favorece la formación de coque en las condiciones de operación de las SOFC. Para mitigar este fenómeno, los estudios muestran que el uso de vapor de agua en el proceso en lugar del  $\text{CO}_2$  disminuye la formación de depósitos de material carbonado en la superficie del catalizador (reformado húmedo) [6,8,12–14].

Por otro lado, las altas temperaturas de operación de las SOFC, a pesar de ser propicias para la reacción de reformado, podrían representar una desventaja al reducir la vida útil de los materiales que las constituyen; generalmente debido a rupturas por choques térmicos [5,6,15]. Otra ventaja de las SOFC es el uso de metales no preciosos y de bajo costo en sus electrodos. Dentro de los materiales usados como electrolito, el más común es la zirconia estabilizada con itria (YSZ), cuya temperatura normal de operación ( $800\text{ °C}$  -  $1000\text{ °C}$ ) permite una buena conductividad iónica y bajas pérdidas óhmicas, pero induce la interacción química con los demás componentes de la celda [11,16]. Otros materiales usados como electrolito a más baja temperatura son la ceria dopada con gadolinia (GDC), o el galato de lantano substituido como  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM); este último ha llamado la atención en las últimas décadas, aunque suele formar fases secundarias durante su síntesis [5,11].

Los electrodos de la SOFC deben contar con ciertas características; la principal es la buena conducción iónica y electrónica (*Mixed Ionic and Electronic Conductors*, MIEC). Además de ello, deben contar con estabilidad química con el electrolito, así como tener un coeficiente de expansión térmica similar a éste, para que la celda no sufra ruptura mecánica por delaminación [5,11]. Por otro lado, desarrollos recientes buscan implementar el mismo material tanto para el ánodo como para el cátodo, haciendo que la SOFC sea simétrica, reduciendo así los problemas termomecánicos asociados a la asimetría de la misma y los costos de preparación [17].

El CERMET YSZ/Ni es muy común como material de ánodo, ya que posee una buena conducción iónica y electrónica (250 S/cm- 900 S/cm en un rango de 800 °C - 1000 °C) y una buena actividad electroquímica para la oxidación del H<sub>2</sub>. Su problema reside en la susceptibilidad a la aglomeración de las partículas de Ni a altas temperaturas (sinterización) y su envenenamiento con coque y azufre cuando se usan combustibles como gas natural o etanol [5,9]. También, han sido estudiadas las fases de tipo Ruddlesden-Popper (RP), descritas por la fórmula  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , donde A es un lantánido o un metal alcalinotérreo, B un metal de transición y el valor n representa la cantidad de capas tipo perovskita  $ABO_3$  que se alternan entre las capas AO tipo NaCl o *Rock-Salt*, en la dirección c de la estructura (Figura 2). Estos materiales han mostrado propiedades iónicas y electrónicas interesantes, debido al movimiento de las vacancias de oxígeno en la estructura, así como alta estabilidad a temperaturas del rango de 600 °C a 1000 °C y compatibilidad química con diferentes electrolitos [11,19,20]. Ejemplos importantes de este grupo de familias son  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$  y  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$  [20] y las manganitas tipo  $La_xSr_{2-x}MnO_{4+\delta}$  con  $0.25 < x < 0.6$  [17]. Estas últimas muestran estabilidad en medio reductor, así como bajo coeficiente de expansión y comportamiento estable a condiciones de SOFC alimentadas con H<sub>2</sub> a 800 °C. Sin embargo, no presentan una actividad catalítica suficiente para el reformado del metano con vapor [5,21].

Figura 2. Estructura de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ , ejemplo de fase de tipo Ruddlesden-Popper con  $n=1$ . Modificado de [18]



En general, para que la reacción de reformado ocurra, el ánodo debe poseer sitios activos catalíticamente (fase metálica), convencionalmente aportados por el Ni debido a sus excelentes características térmicas y electrónicas, bajo costo y alta actividad química. El rutenio, rodio, paladio y la mezcla paladio/óxido de cerio también han demostrado una buena actividad catalítica, además de reducción de los depósitos de carbón y del envenenamiento por  $\text{H}_2\text{S}$ ; no obstante, son demasiado costosos [6,22,23]. El diámetro de partícula del Ni juega un rol importante en el desempeño del ánodo, ya que su incremento conlleva a una reducción de la actividad catalítica debido a la disminución del área superficial y al favorecimiento de los depósitos de carbón [22,23]. Este crecimiento depende a su vez de factores como la temperatura de operación, la concentración de Ni depositado y su interacción química con el soporte, por lo que, si se desea obtener materiales con nanopartículas con un alto grado de dispersión, estos deben usarse a temperaturas de operación intermedias y bajas concentraciones de Ni [24–27].

Dentro de los métodos para obtener nanopartículas de Ni en la superficie del ánodo está la exsolución, en la que el metal que servirá como catalizador es introducido en la estructura de la cerámica durante su síntesis en aire y luego segregado del esqueleto del material, y depositado en la superficie como pequeñas partículas metálicas cuando es tratado en un medio reductor, característico del ánodo. Según trabajos recientes, ésta técnica permite una mayor uniformidad de las nanopartículas, además de estabilidad química de la interfase con el óxido [28]. En trabajos anteriores realizados en el grupo de investigación INTERFASE, se ha demostrado la viabilidad del material  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$  (LSMNiO) de tipo RP  $n=2$  como ánodo para SOFC, al presentar las características ya nombradas propias de esta familia de compuestos. Para este material se ha demostrado exsolución del Ni (5 %m/m) en atmósfera reductora para formar una fase RP  $n=1$  a 750 °C y 16 horas de reducción [29]. Adicionalmente, exhibe propiedades catalíticas para el reformado con vapor de  $\text{CH}_4$ , con conversión de  $\text{CH}_4$  de 14.80 %mol (equilibrio) y rendimiento de  $\text{H}_2$  del 19.55 % respecto al  $\text{CH}_4$  a 850 °C, usando una relación vapor/carbono (S/C) de 0.15 con una estabilidad aceptable y selectividad hacia la reacción de reformado sobre la reacción WGS [30].

Otro método más tradicional para obtener nanopartículas de Ni sobre un soporte es la impregnación húmeda incipiente. En ella, el soporte es saturado con una solución de una sal del metal de interés, la cual es posteriormente reducida hacia el estado metálico. Para el caso del Ni, se usan normalmente soluciones acuosas de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ), ya que este produce partículas con un menor tamaño comparadas a las generadas con otras sales [31]. Este método es muy utilizado en catálisis y permite la obtención de depósitos tanto de óxidos como de metales [6,32]. Otras de sus ventajas son la sencillez del método y su bajo costo, debido a las bajas temperaturas que se requieren para la reducción del óxido de níquel impregnado a Ni metálico [31]. Sin embargo, la no homogeneidad en la distribución de las partículas constituye

una desventaja, así como el riesgo de interacción química entre las nanopartículas impregnadas y el soporte [6,9].

Por dichas razones y continuando con la investigación que se ha venido realizando en el grupo INTERFASE relacionada a las SOFC, el objetivo del presente trabajo es evaluar, de manera comparativa, la actividad catalítica en la reacción del reformado de CH<sub>4</sub> con vapor de agua a condiciones de SOFC obtenida con el material La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub>/Ni (LSMO/Ni), con Ni depositado en la superficie de la manganita por el método de impregnación húmeda incipiente y con el material LaSrMnO<sub>4</sub>/Ni (LSMO<sub>2</sub>/Ni) obtenido por exsolución.

## 1. METODOLOGÍA

El desarrollo metodológico del presente trabajo se esquematiza a continuación (Figura 3).

Figura 3. Esquema general de la metodología



\*El material LSMNiO fue previamente sintetizado por Cárdenas y Vecino [30]

### 1.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ (LSMO)

La síntesis del material LSMO se llevó a cabo empleando el método sol-gel de Pechini [33], usando como precursores óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$  99.9 % ALFA AESAR), carbonato de estroncio ( $\text{SrCO}_3$   $\geq 99.9$  % ALDRICH), carbonato de manganeso ( $\text{MnCO}_3$   $\geq 99.9$  % ALDRICH), y como reactivos ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\geq 99.5$  % MERCK), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  65 % MERCK), etilenglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  99.5 % MERCK) y agua destilada. Se preparó la solución acuosa de ácido cítrico y se diluyeron los precursores con  $\text{HNO}_3$  siguiendo las cantidades estequiométricas (Anexo A). Se mezclaron las dos soluciones y se calentaron a 120 °C con agitación constante hasta que la solución se tornó de color amarillo translúcido. Se adicionó el etilenglicol y se continuó el

calentamiento sin agitación hasta la formación del gel, luego de esto se dejó secar a 180 °C durante 6 h. Posteriormente, se calcinó el gel a 230 °C (2 h). Por último, la muestra se retiró, se maceró y el polvo obtenido fue calcinado a 500 °C (2 h), 1000 y finalmente 1100 °C (6 h cada tratamiento), con etapas intermedias de macerado y prensado. Para comprobar la formación de la fase cristalina deseada, el material se analizó por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro D8-AVANCE Bruker operado en geometría Bragg-Brentano, equipado con un rayo de  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  y radiación ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará. Se utilizó un rango de medición  $2\theta = 5\text{--}70^\circ$  para realizar un análisis cualitativo y  $2\theta = 10\text{--}120^\circ$  para análisis Rietveld, con pasos de  $0.01526^\circ$  ( $2\theta$ ). Los resultados obtenidos fueron analizados con ayuda del software JANA 2006 [34] usando el método Rietveld (LeBail) para el refinamiento estructural.

## 1.2. IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE

La impregnación del material LSMO fue realizada con una composición similar a la obtenida en el material LSMO<sub>2</sub>/Ni sintetizado y caracterizado por Cárdenas y Vecino [30] por exsolución (5 %m/m de Ni), para facilitar de esta forma su posterior comparación. Se preparó una solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  usando como precursores carbonato de níquel ( $\text{NiCO}_3$  99 % ALFA AESAR) y  $\text{HNO}_3$  (65 % MERCK) siguiendo las cantidades estequiométricas (Anexo A) diluidos en una solución etanol/agua al 20 %mol, esta con el fin de disminuir la tensión superficial y aumentar la mojabilidad de la misma [35]. Se procedió a realizar la impregnación húmeda incipiente sobre el material y, una vez realizada, la muestra se secó a 110 °C durante 12 h y luego se calcinó a 500 °C durante 90 min para obtener el material LSMO/NiO, como lo sugieren diversos autores [25,27,36,37].

### 1.3. ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DEL MATERIAL LSMO/NiO

Una vez obtenido el material LSMO/NiO, se sometió a reducción con mezcla de 3 %v/v de H<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> (CRYOGAS) para convertir el óxido de níquel (NiO) presente en Ni metálico (Anexo A). Esta se realizó variando la temperatura (750, 800 y 850 °C), acorde a lo definido por Cárdenas y Vecino [30] para la exsolución del material LSMNiO. Ahora bien, teniendo en cuenta los resultados de exsolución más recientes obtenidos por Sebastián Vecino en su tesis doctoral, en la cual se encuentra enmarcado este proyecto, el tiempo de reducción se fijó en 4 h y 8 h y se realizó en un horno CARBOLITE CTF 12/65/550 del Edificio de Investigaciones de la sede UIS Guatiguará. Una vez reducido, se comprobó la presencia del Ni en el material por DRX. También se caracterizó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utilizando un equipo FEG Quanta 650 a alto vacío, voltaje de aceleración 25 kV, con señal SE (electrones secundarios), detector ETD y magnificación 200000x para el correspondiente análisis morfológico del Ni depositado sobre el material LSMO y su tamaño de partícula promedio.

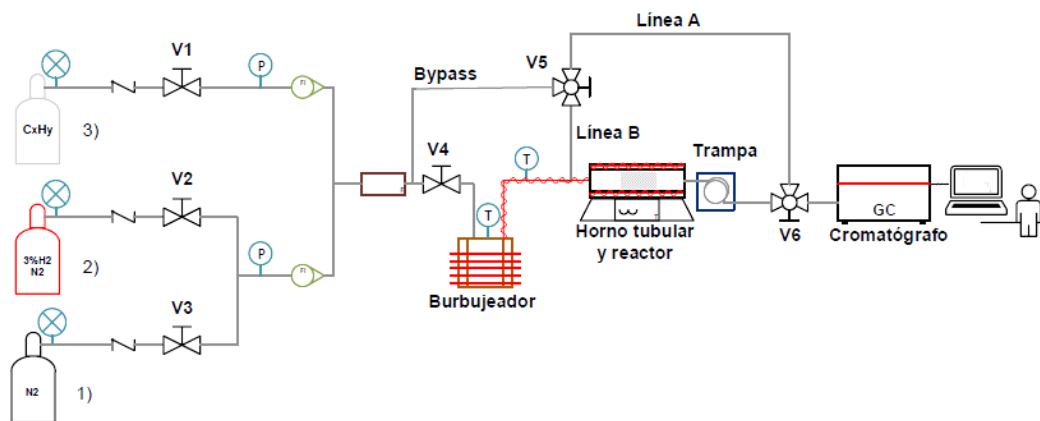
### 1.4. ESTUDIO CATALÍTICO

1.4.1. Unidad de reformado de metano con vapor a escala laboratorio. Las pruebas de actividad catalítica de los materiales LSMO/Ni y LSMO<sub>2</sub>/Ni fueron realizadas en el sistema de reformado con vapor a escala de laboratorio del grupo de investigación INTERFASE, ubicado en el Edificio de Investigaciones de la sede UIS Guatiguará (Figura 4), montado por Páez y Suárez [29] y modificado por Cárdenas y Vecino [30].

1.4.2. Carga del reactor. El material LSMO/NiO fue tamizado para garantizar un tamaño de partícula menor a 200 μm, previniendo obstrucciones por transporte interno en el reactor. Asimismo, se diluyó con carburo de silicio SiC

(diámetro > 400  $\mu\text{m}$ ) en una relación másica material:SiC= 1:10. Esta cerámica, inerte, funciona como distribuidor de partículas, evitando la formación de caminos preferenciales de reactivos y problemas por transferencia de calor durante la reacción [38].

Figura 4. Esquema unidad de reformado con vapor a escala de laboratorio



Se elaboró un sistema catalítico de lecho fijo con una longitud de 10 mm dentro de un reactor tubular de cuarzo (300 mm de longitud, 12 mm de  $\varnothing\text{E}$  y 9.5 mm de  $\varnothing\text{I}$ ) (Figura 5), consistente en una bicapa de lana de cuarzo para soportar la mezcla (material:SiC) y 0.3 g adicionales de SiC en cada lado como refuerzo. El mismo procedimiento se realizó para el material LSMNiO (material de exsolución).

1.4.3. Reacción. La reacción de reformado con vapor fue realizada a la misma temperatura que la reducción del material. Las condiciones de operación se basaron en el trabajo de Cárdenas y Vecino y se describen en la Tabla 1 [30]. Se usó una relación vapor/metano (S/C) de 0.15, considerando esta como la condición mínima para el funcionamiento de una celda SOFC [39,40] y aplicando el concepto de reformado interno gradual [41].

Figura 5. Lecho catalítico

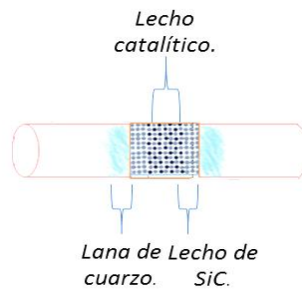


Tabla 1 Condiciones de operación del sistema de reducción-reacción

<b>Reducción</b>	
Presión [Psia]	atmosférica
Flujo de N <sub>2</sub> [mL(STP)/min]	23.4
Flujo de 3% H <sub>2</sub> [mL(STP)/min]	55
Rampa de calentamiento [°C/min]	13
<b>Reacción</b>	
Presión [Psia]	atmosférica
Volumen de H <sub>2</sub> O en el burbujeador [mL]	210
Composición molar de CH <sub>4</sub>	82
Composición molar de N <sub>2</sub>	18
Relación molar vapor/metano (S/C)	0.15
Velocidad espacial másica (PPH) [1/h]	128.1
Relación masa de catalizador/flujo molar de alimento W/F [g*h/mol]	0.142
Temperatura del burbujeador [°C]	46
Temperatura del cordón [°C]	110-120

1.4.3.1. Estudio de régimen cinético. Para prevenir interferencias por limitaciones difusionales durante la reacción [42], se realizó la verificación del

régimen cinético, tomando como puntos de partida la relación W/F, flujo total de 143.7 mL(NTP)/min y W=0.05 g. La prueba se hizo a la temperatura de reacción más alta (T= 850 °C), multiplicando y dividiendo el flujo y la cantidad de catalizador 1.5 veces los valores iniciales, manteniendo constante la relación W/F y tomando como referencia la conversión de CH<sub>4</sub>, calculada con la Ecuación 4 [43]. Se compararon las conversiones obtenidas por un análisis de varianza (ANOVA) para comprobar si la diferencia entre estas era estadísticamente significativa.

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \quad (4)$$

1.4.3.2. Puesta en marcha del proceso. Una vez cargado el reactor se selló el sistema, se programó la temperatura y tiempo de reducción y se dio paso al gas inerte (N<sub>2</sub>) para purgar la tubería hasta alcanzar la temperatura de reacción. Una vez hecho esto, se cambió el N<sub>2</sub> por la mezcla reductora. Finalizada la etapa de reducción in situ del material LSMO/NiO (impregnación) o LSMNiO (exsolución), se prosiguió con la etapa de reacción: se dio paso a la mezcla de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> (Tabla 1), simulando la composición promedio del gas natural Cusiana (Colombia) [44]. Inicialmente, esta mezcla fluyó a través de la Línea A (Figura 4) para comprobar la correcta distribución de los gases de partida. Por último, se utilizó la válvula V4 para pasar la mezcla reactiva a través de la zona de saturación y, posteriormente, ingresar a la zona de reacción. Se tomaron datos de composición de productos durante 8 h. La concentración de reactivos y productos en el gas de salida se midió con un cromatógrafo de gases (GC) en línea (SRI instruments 8610C) equipado con un detector TCD (Thermal Conductivity Detector por sus siglas en inglés). El GC, controlado por el programa de uso libre PeakSimple 4.44 (Anexo B), usa como fase móvil el gas He (grado 5.0 CRYOGAS) y como fase estacionaria dos columnas empacadas MS-13X y Hayesep-D (15.24 cm de longitud) y fue

previamente calibrado utilizando cilindros patrón de composición conocida (Anexo C).

1.4.4. Variables del proceso. Se varió la temperatura del sistema reducción-reacción, la cual fue de 750 °C, 800 °C y 850 °C con tiempos de reducción de 4 h y 8 h, excepto para 750 °C y 4 h de reducción; condición que se descartó ya que en experimentos realizados anteriormente por Sebastián Vecino dentro de la tesis doctoral en la que se encuentra enmarcado este trabajo, se observó que para este punto no se lograba exsolución completa del Ni. Cada experimento se realizó por duplicado. Como variables de estudio para el seguimiento de la reacción se tomaron la conversión de CH<sub>4</sub> (Ecuación 4), la selectividad hacia CO<sub>2</sub> y CO, calculadas a partir de las ecuaciones 5 y 6 [43].

$$S_{CO} = \frac{F_{CO,out}}{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}} \quad (5)$$

$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,out}}{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}} \quad (6)$$

Donde F es el flujo molar de la sustancia a la entrada (*in*) y a la salida (*out*) del reactor.

## 2. RESULTADOS

### 2.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL (LSMO)

En total, 9 lotes individuales de material LSMO fueron sintetizados. Los parámetros de red ( $a=b$  y  $c$ ), se determinaron por refinamiento de la fase a partir de cada uno de los difractogramas obtenidos, usando un sistema tetragonal de grupo espacial  $I4/mmm$ , característico de esas fases. Posteriormente, se compararon los resultados (Anexo D) y se mezclaron los lotes que presentaban valores estadísticamente similares en sus parámetros, considerando 3 veces la desviación estándar obtenida para cada parámetro. Se obtuvo un lote final de 13.64 g de material de composición  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  (LSMO) y los parámetros de red para el lote definitivo, calculados a partir de su difractograma (Figura 6), fueron comparados con los presentados por otros autores, observando una buena semejanza entre los mismos (Tabla 2), dando por confirmada la obtención de la fase deseada y por ende del soporte sobre el que se depositará el Ni en la etapa de impregnación

Figura 6. Análisis DRX de la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  (LSMO)

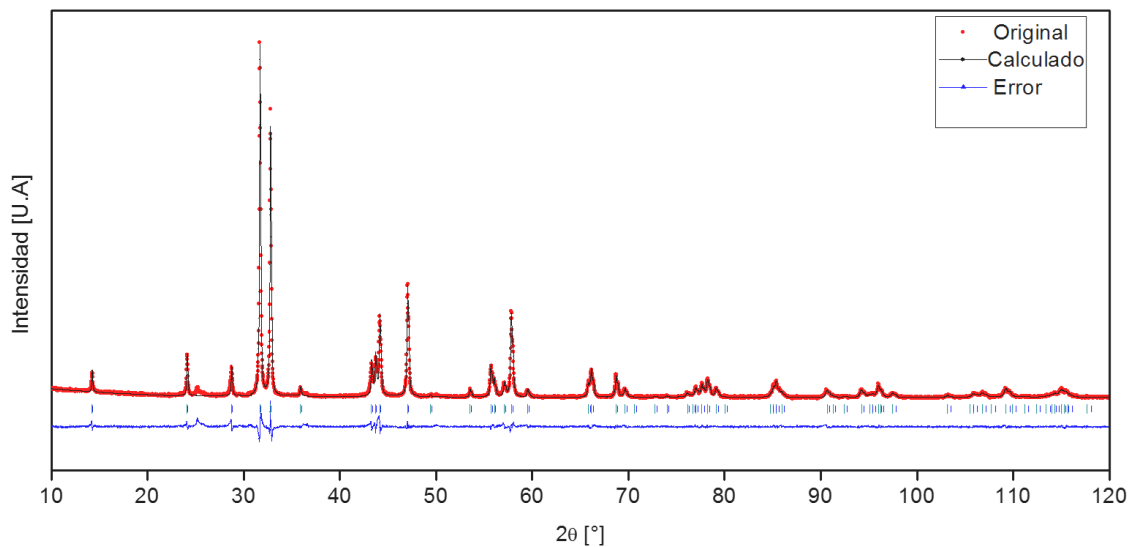


Tabla 2. Comparación de los parámetros de red del LSMO

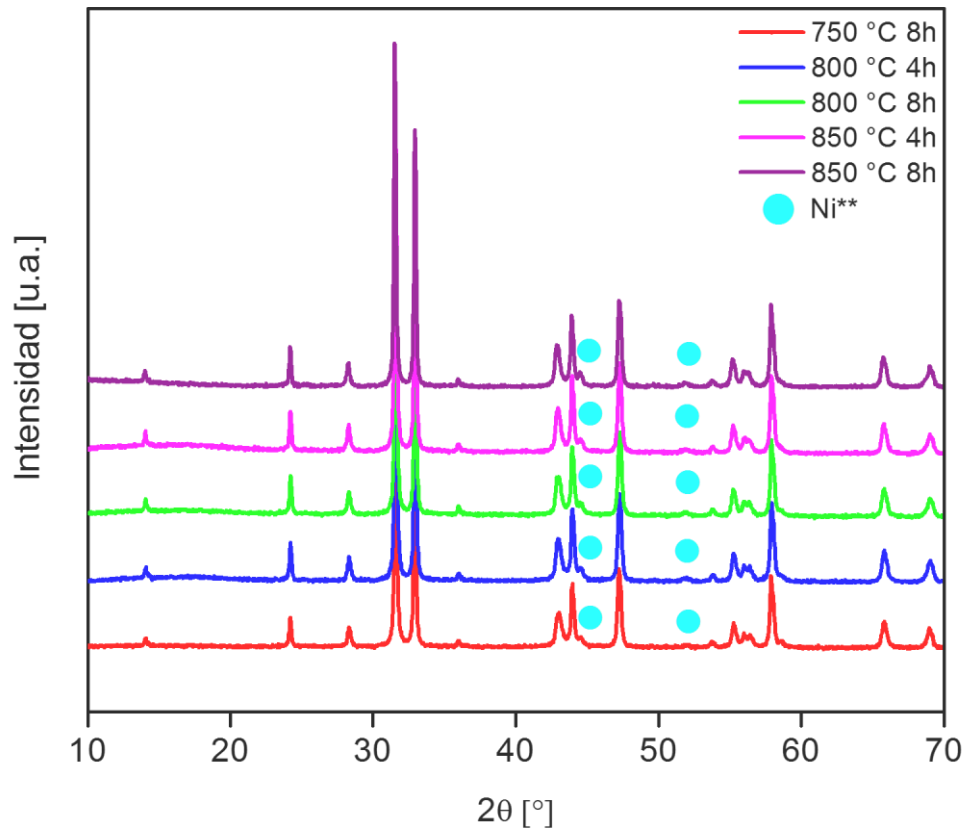
Fase	a, b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]	Factores de ajuste		
				GOF	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub>	3.8605(9)	12.4143(30)	185.020(8)	1.99	3.78	5.40
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub> [17]	3.8616(2)	12.4211(11)	185.22(2)	NR	4.07	5.60
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub> [18]	3.863	12.421	185.356	NR	NR	NR
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub> [29]	3.8595(5)	12.4179(2)	184.978(5)	NR	2.24	2.81

## 2.2. ESTUDIO DE LA IMPREGNACIÓN Y REDUCCIÓN DEL MATERIAL LSMO

El material LSMO impregnado con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y reducido a diferentes tiempos y temperaturas fue caracterizado por DRX (Figura 7). Se realizó un refinamiento Rietveld completo del material LSMO/Ni luego de 850 °C y 4 h de reducción, obteniendo así los parámetros de red del soporte LSMO: a= 3.8456(18) Å y c= 12.6018(67) Å (V= 186.36(27) Å<sup>3</sup>), los cuales se compararon con los obtenidos por Sandoval *et al.* (a= 3.8378(3) Å y c= 12.7286(13) Å, V= 187.48(3) Å<sup>3</sup>) [17]. La leve diferencia en estos valores está asociada a una reducción más profunda del soporte debido al tiempo de reducción empleado, que para este último caso fue de 16 h. También, es evidente la aparición de nuevos picos a la altura de 44.5 y 51.9 °, los cuales, acorde a lo reportado por diversos autores, corresponden al Ni metálico [24,45]. No se encontró la presencia de fases adicionales y por ende se da por confirmada la obtención del material de interés: LSMO reducido y Ni metálico. En las imágenes obtenidas por SEM (Figura 8), es evidente la presencia de pequeñas partículas esféricas en la superficie del material. En concordancia con el resultado obtenido por DRX, y teniendo en cuenta que el material soporte (LSMO) se conservó durante la etapa de reducción, sin presencia de fases adicionales, es posible afirmar que

las nanopartículas corresponden a la fase de Ni metálico y por ende corroborar el éxito de la impregnación.

Figura 7. Difractogramas del material LSMO/Ni a distintas condiciones de reducción

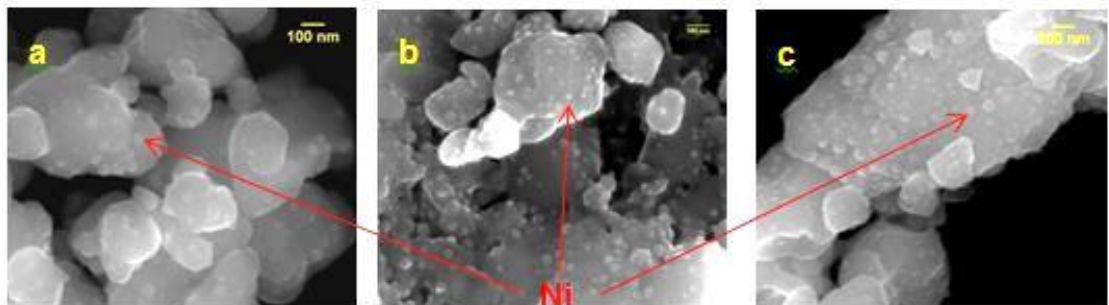


\*\* Picos correspondientes a la fase del Ni metálico. Tomado de [45]

Adicionalmente, se estudió la variación del tamaño promedio de las partículas de Ni a diferentes condiciones de reducción (temperatura y tiempo) (Anexo E) [46,47]. De acuerdo con esto, para 850 °C y 4 h de reducción se obtuvo un diámetro promedio de  $38.20 \pm 2.43$  nm, similar si es comparado con el obtenido a la misma temperatura, pero aumentando el tiempo de reducción a 8 h,  $38.68 \pm 2.13$  nm. Con lo anterior, se puede decir que el tiempo de reducción no influye de manera significativa sobre la microestructura del material y en particular en el tamaño de las nanopartículas de níquel.

Por otra parte, al disminuir la temperatura a 750 °C manteniendo un tiempo de reducción de 8 h, el tamaño de partícula promedio corresponde a  $32.85 \pm 1.62$  nm, el cual, comparado con el valor obtenido al mismo tiempo y mayor temperatura (850 °C), muestra que el aumento de la temperatura sí tiene una incidencia directa en el incremento del tamaño de las partículas por sinterización y es coherente con lo descrito por diversos autores [24,48,49]. En consecuencia, se confirma, como es habitual para un fenómeno de crecimiento de granos, que se obtienen menores tamaños de nanopartícula al disminuir la temperatura de reducción.

Figura 8. Resultados SEM para LSMO/Ni a) 850 °C y 4 h b) 800 °C y 4h c) 750 °C y 8h



Comparando los diámetros de partícula promedio obtenidos para el material LSMO<sub>2</sub>/Ni, obtenido por exsolución por Sebastián Vecino en el marco de su tesis doctoral, se observa que a 750 °C y 8 h de reducción las partículas de Ni poseen un diámetro de  $23.55 \pm 1.44$  nm, menor si se compara con el del material impregnado, mientras que a 850 °C y 4 h de reducción se obtiene un diámetro promedio de  $39.81 \pm 2.21$  nm, el cual no presenta una diferencia estadísticamente significativa si se compara con los resultados del material impregnado (Anexo E). Se observa que la temperatura influye en gran medida en el aumento del tamaño de partícula para el material exsuelto.

Adicionalmente, al aumentar el tiempo de exsolución a 8 h manteniendo la temperatura en 850 °C, el diámetro promedio de partícula obtenido es de 38.74 ±1.38 nm, el cual no tiene una diferencia estadísticamente significativa con el diámetro medido a la misma temperatura con 4 h de exsolución. Por lo tanto, se puede afirmar que los tiempos de reducción o exsolución evaluados no presentan influencia significativa en el diámetro promedio de las nanopartículas de Ni, mientras que la temperatura posee un efecto directamente proporcional.

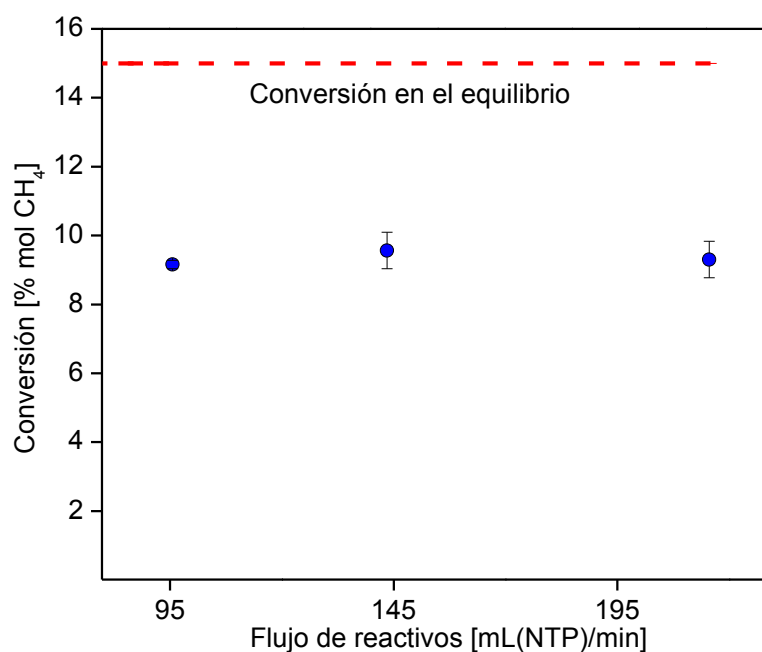
## 2.3. ESTUDIO CATALÍTICO

2.3.1. Régimen cinético. Se realizó la verificación del régimen cinético a la temperatura más alta (850 °C), manteniendo constante la relación  $W/F=0.142$  g.h/mol y variando la masa de catalizador y el flujo de entrada al reactor (95.79, 143.74 y 215.62 mL(NPT)/min). Se logró una conversión promedio de CH<sub>4</sub> de 9.34 %, la cual no varió significativamente al modificar el flujo de reactivos, con una desviación estándar máxima obtenida de 0.53 %mol (Figura 9). A través de un análisis ANOVA (Anexo F) se determinó que el valor-p es mayor a 0.05, por lo tanto, se afirma que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la conversión de CH<sub>4</sub> en los 3 flujos de reactivos, evaluados con un nivel del 5 % de significancia, garantizando de esta forma la existencia de régimen cinético si se trabaja a flujo de alimento por encima de los 95.79 mL(SPT)/min. Teniendo como base este resultado se seleccionó como flujo de trabajo 143.74 mL(NPT)/min para las pruebas posteriores.

Finalmente, se determinó la conversión en equilibrio termodinámico a todas las condiciones de temperatura definidas a través de una simulación del reactor de Gibbs empleando el software ASPEN plus V10 (Anexo G) y se comparó con los resultados obtenidos previamente. La conversión de CH<sub>4</sub> en equilibrio correspondió a un valor de 15 %mol, sin mostrar variación con la temperatura.

Como la conversión obtenida en el proceso es menor a la del equilibrio, se tiene certeza que los resultados obtenidos en el estudio catalítico son comparables, ya que no llegan hasta su valor máximo permitido termodinámicamente.

Figura 9. Conversión de CH<sub>4</sub> a diferentes flujos de reactivos a 850 °C



2.3.2. Estudio comparativo de los dos materiales a 750 °C y 8 h de reducción. Para el material LSMO/Ni obtenido por impregnación a 750 °C, no se observa estabilización de la conversión de CH<sub>4</sub> luego de 8 h de reacción, mostrando un crecimiento lento y alcanzando, al momento de interrumpir la prueba, un valor de 4.34 %mol (Figura 10). Basándonos en la literatura, este fenómeno podría deberse a una reoxidación de la superficie de las nanopartículas de Ni en presencia de H<sub>2</sub>O inmediatamente el material entra en contacto con ésta [53–55] (Figura 11).

Figura 10. Conversión de CH<sub>4</sub> para LSMO<sub>2</sub>/Ni y LSMO/Ni a 750 °C y 8h de exsolución y reducción respectivamente

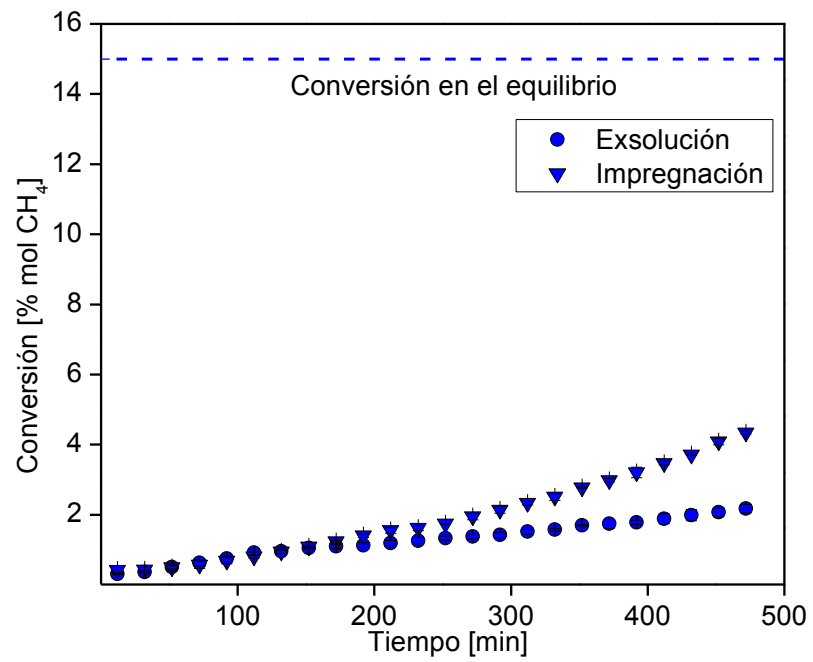
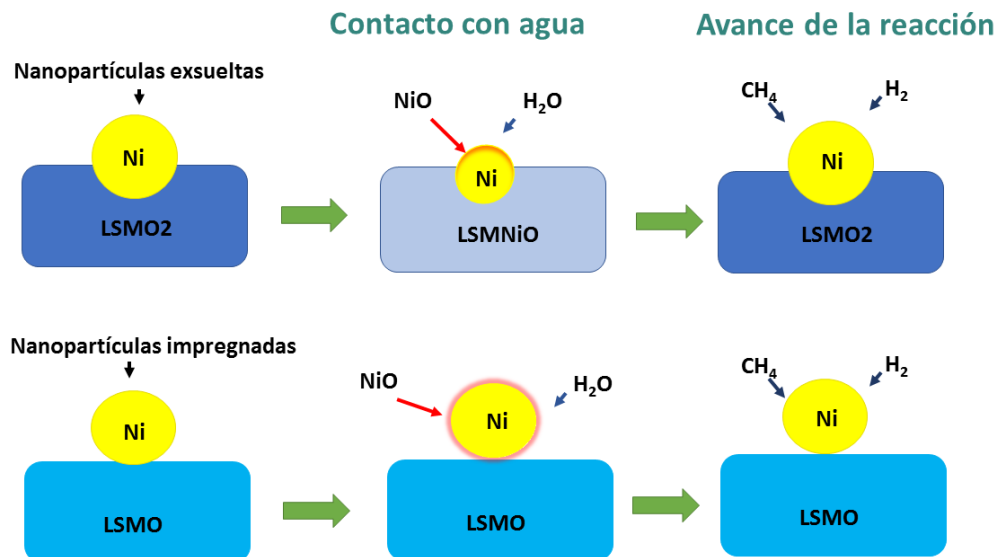


Figura 11. Mecanismo hipotético de reoxidación y reversión de la exsolución



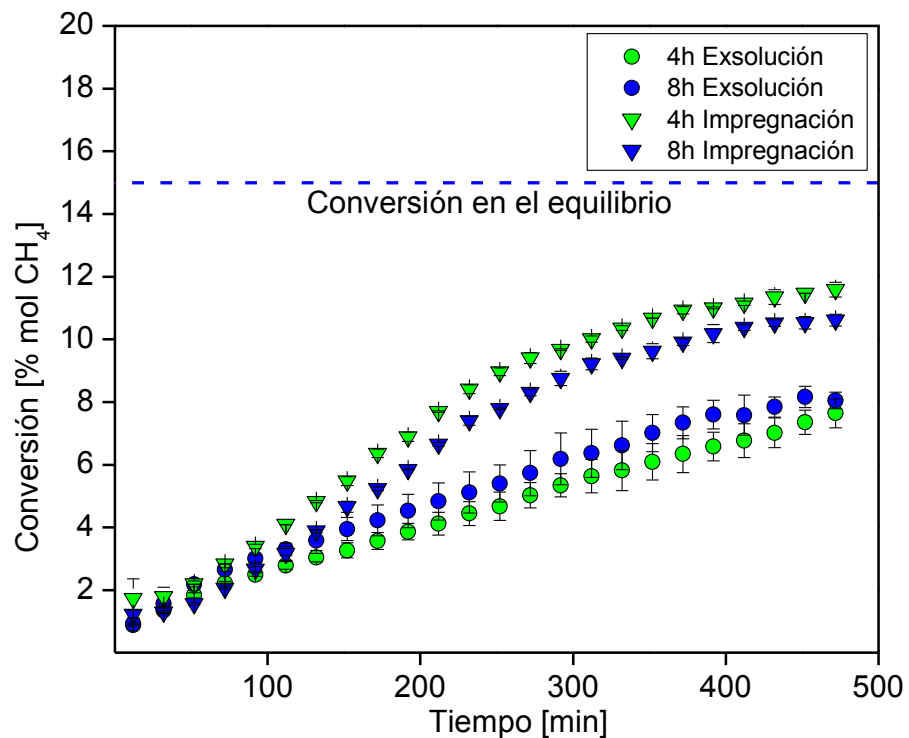
Esa oxidación parcial, es revertida con el paso del tiempo a medida que se produce  $H_2$  en el medio y que se disminuye la presión parcial de  $H_2O$ , aunque lo hace de manera lenta debido a la baja temperatura de operación y a la poca actividad catalítica en esas condiciones.

Para la prueba realizada a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  con el material LSMO<sub>2</sub>/Ni obtenido por el método de exsolución tampoco se observa una estabilización de la conversión de  $CH_4$  luego de las 8 h de reacción, mostrando un crecimiento lento y alcanzando, al momento de interrumpir la prueba, un valor de 2.14 %mol (Figura 10). Para explicar este fenómeno, también es posible que ocurra la reoxidación parcial del Ni en la superficie de las nanopartículas, como se nombró anteriormente sobre las nanopartículas impregnadas. Sin embargo, para explicar la diferencia con el caso anterior, se propone otra hipótesis, la cual corresponde no solamente a una reoxidación de la partículas de níquel sino a una reversibilidad parcial del proceso de exsolución debido a la presencia del  $H_2O$  inmediatamente el material entra en contacto con ésta, como sugieren varios autores [50–52].

Al avanzar la reacción, la concentración de  $H_2O$  disminuye y la de  $H_2$  aumenta, favoreciendo de nuevo la exsolución del Ni, pero el proceso es más lento que para el caso de la impregnación, debido a la baja temperatura de operación y a la cinética del proceso de exsolución, que en general requiere la difusión de iones a través de los granos de óxido (Figura 11). El hecho de que ocurran estos dos fenómenos en el material exsuelto simultáneamente y no puedan ocurrir en el material impregnado (su estructura no posee vacancias de O y su estequiometría no favorecen que el Ni se diluya en la estructura del soporte) explica la mayor conversión de  $CH_4$  del material impregnado respecto al material exsuelto.

2.3.3. Estudio comparativo de los dos materiales a 800 °C y a dos tiempos de reducción (4 y 8 h). Para el caso del material LSMO/Ni obtenido por impregnación a 800 °C no se observa estabilización de la conversión de CH<sub>4</sub> luego de las 8 h de reacción (Figura 12). Al momento de interrumpir la prueba, se alcanza un valor de 11.59 %mol para el material reducido durante 4 h y de 10.61 %mol para un tiempo de reducción de 8 h, mayores a los obtenidos a 750 °C. Este resultado permite afirmar, bajo nuestra hipótesis, que la cinética del proceso de re-reducción de las partículas de NiO se favorece con el aumento de la temperatura, como se discutió en la sección 2.3.2.

Figura 12. Conversión de CH<sub>4</sub> para LSMO<sub>2</sub>/Ni y LSMO/Ni a 800°C a distintos tiempos de exsolución y reducción respectivamente

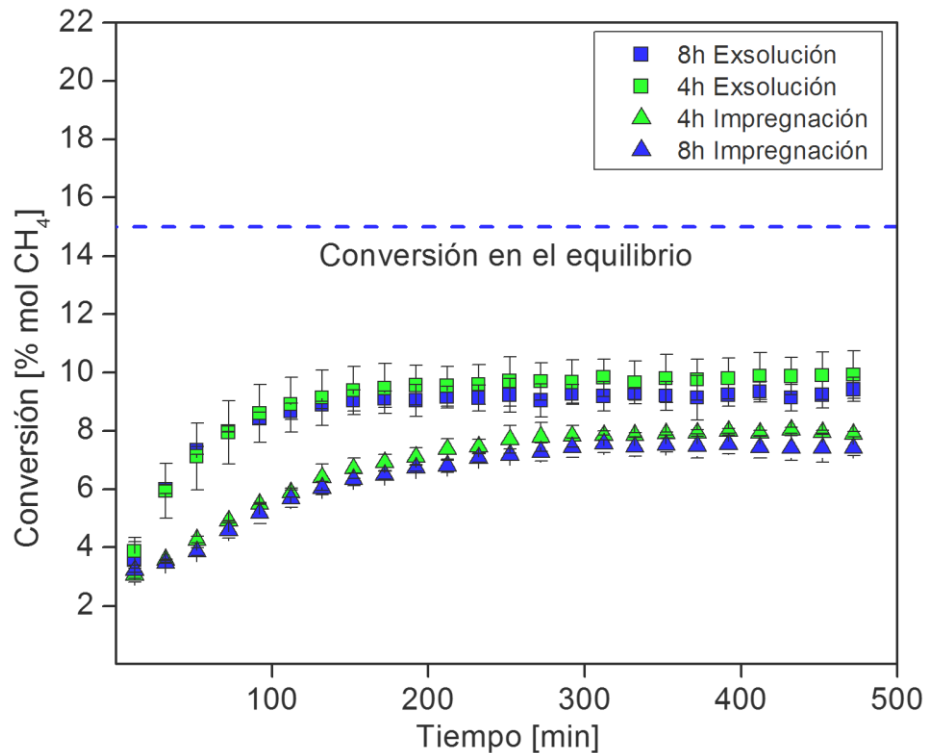


Para la prueba realizada a 800 °C con el material LSMO<sub>2</sub>/Ni, no se evidencia una diferencia significativa en la evolución de la conversión de CH<sub>4</sub> con el tiempo de reducción (Figura 12), así como tampoco en la composición de CH<sub>4</sub>

y de los productos a la salida del reactor (Anexo I). Al igual que a 750 °C, para este material, tampoco se percibe una estabilización de la conversión luego de 8 h de reacción pero se alcanza un valor de conversión mayor que a 750 °C (8.05 %mol CH<sub>4</sub> para el material reducido 8 h y 7.65 %mol CH<sub>4</sub> para una reducción de 4 h), lo que puede ser atribuido a una mayor velocidad de reacción del reformado con la temperatura, la cual puede, además, favorecer la cinética de exsolución del material (Figura 11). La conversión alcanzada por este material es menor que la alcanzada por el impregnado, lo que puede corroborar que en el material exsuelto en presencia de H<sub>2</sub>O ocurre no solamente una reoxidación de las nanopartículas de Ni, sino un fenómeno de reversión de la exsolución, como se discutió en la sección 3.3.2.

2.3.4. Estudio comparativo de los dos materiales a 850 °C y a dos tiempos de reducción (4 y 8 h). Para el material LSMO/Ni a 850 °C se alcanza una estabilización de la conversión luego de 260 min (7.43 %mol CH<sub>4</sub> para 8 h y 7.89 %mol CH<sub>4</sub> para 4 h) (Figura 13). No se observa una diferencia estadísticamente significativa en los resultados de conversión de CH<sub>4</sub> obtenidos al variar el tiempo de reducción entre 4 h y 8 h (Figura 13). Tampoco existe una diferencia significativa en la composición de CH<sub>4</sub> y de los productos a la salida del reactor (Anexo I). Estos resultados se corroboraron con el análisis ANOVA; se compararon las conversiones en la zona estable de reacción para cada tiempo de reducción con su respectivo duplicado, comprobando que esta no varía significativamente (Anexo F). También se comparó la conversión promedio entre los tiempos (4 h y 8 h), cuyo resultado indica que, como el valor-p es mayor a 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las conversiones con un nivel del 5 % de significancia (Anexo F).

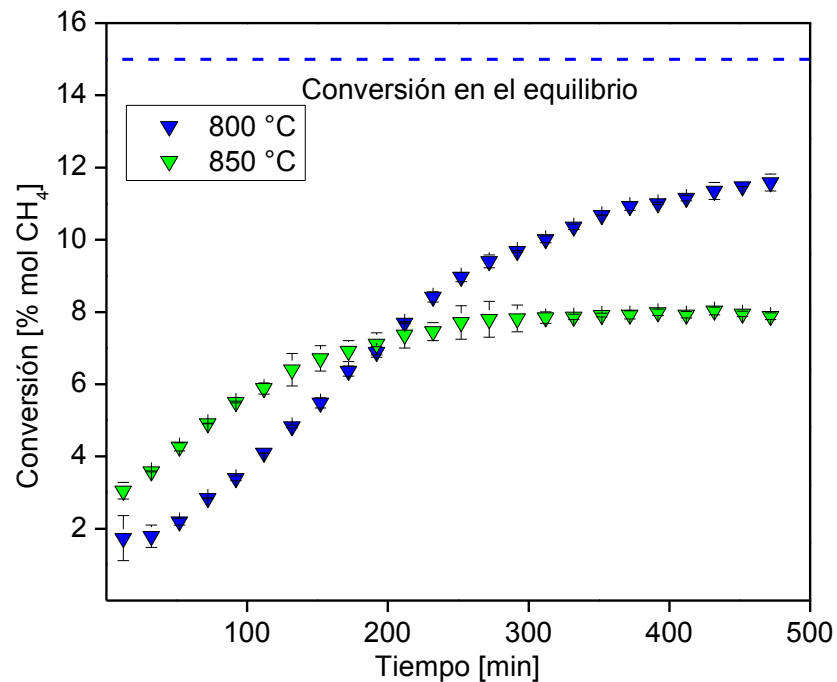
Figura 13. Conversión de CH<sub>4</sub> para LSMO<sub>2</sub>/Ni y LSMO/Ni a 850 °C a distintos tiempos de exsolución y reducción respectivamente



Para la fase impregnada, se observa una disminución de la conversión respecto a la obtenida con el mismo material a 800 °C (Figura 14), lo que sugiere un fenómeno de sinterización de las nanopartículas de Ni debido a la alta temperatura de reacción, reduciendo así el número de sitios catalíticamente activos, como lo sugieren diversos autores [24,48,49]. Para confirmar lo dicho anteriormente, se analizó el material LSMO/Ni por SEM luego de la reacción a 800 °C y 850 °C para las muestras reducidas durante 4 h. Se puede observar un incremento en el diámetro de partícula comparado con el mismo inicialmente obtenido a 850 °C ( $38.20 \pm 2.43$  nm antes de reacción vs  $62.97 \pm 3.02$  nm después de reacción) mientras que a 800 °C el tamaño de partícula no varió de manera significativa ( $34.86 \pm 1.46$  nm antes de reacción vs  $35.62 \pm 1.62$  nm después de reacción) (Anexo H). Estos resultados confirman el efecto de la temperatura de reducción-reacción sobre el crecimiento de los granos de Ni, en el caso del material impregnado,

explicando la disminución en la conversión para la muestra operando a 850 °C. Además, también podría explicar el aumento en el tiempo de estabilización del material impregnado respecto al exsuelto a 850 °C.

Figura 14. Conversión de CH<sub>4</sub> LSMO/Ni a 800 y 850 °C y 4 h de reducción



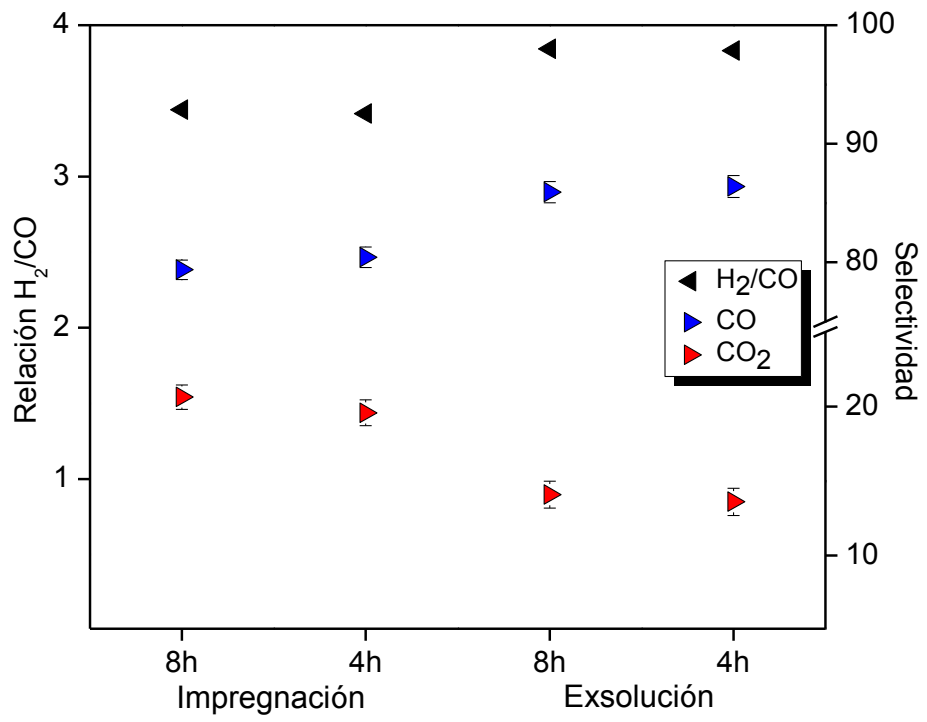
Para la prueba realizada a 850 °C con LSMO<sub>2</sub>/Ni (exsolución), se evidencia una estabilización de la conversión luego de 152 min (9.71 %mol CH<sub>4</sub> para 4 h y 9.19 %mol CH<sub>4</sub> para 8 h) (Figura 13). Al igual que con el material impregnado, se realizó un análisis ANOVA para cada tiempo con su respectivo duplicado y entre los tiempos de reducción (4 h y 8 h), en donde la conversión no varía significativamente (Anexo F).

El aumento de la conversión para el material exsuelto respecto al impregnado puede deberse a la fuerte interacción que poseen las nanopartículas con el soporte cuando se obtienen por exsolución, ya que quedan ancladas a éste,

reduciendo su movilidad y por ende la aglomeración de las mismas, incluso luego de largos tiempos de reacción, como lo han comprobado diversos autores [48,56,57]. Esto se comprobó realizando SEM a una muestra del material exsuelto a 850 °C y 4 h luego de la reacción, cuyo diámetro de partícula promedio corresponde a  $41.83 \pm 1.99$  nm (Anexo H). Al compararlo con el obtenido antes de la reacción a las mismas condiciones ( $39.81 \pm 2.21$  nm), se observa que no hay diferencia estadísticamente significativa entre los dos valores, luego no se presentó sinterización apreciable en el material exsuelto durante la reacción.

Ahora bien, para el material LSMO<sub>2</sub>/Ni a 4 h y 8 h de reducción se obtuvo una selectividad hacia el CO de 86 %, mientras que para el material LSMO/Ni esta fue de 80 %, también para ambos tiempos de reducción (Figura 15). Se aprecia que los dos materiales son más selectivos hacia la reacción de reformado y que aumenta ligeramente para el material obtenido por exsolución, mientras que el tiempo de reducción no tiene influencia significativa en la selectividad respecto al CO. Para comprobar esta observación, se halló la relación H<sub>2</sub>/CO (Figura 15), la cual corresponde a 3.44 y 3.42 para el material exsuelto para 8 y 4 h de reducción, respectivamente, y a 3.84 a 8 h y 3.83 a 4 h para el material impregnado. Estos valores, al ser ligeramente mayores a 3 (cantidad estequiométrica en la que se producen en la reacción de reformado húmedo, Ecuación 1) indican que la reacción WGS ocurre en el sistema en una ligera proporción, consumiendo CO y generando más H<sub>2</sub> así como CO<sub>2</sub>.

Figura 15. Selectividad por el CO y el CO<sub>2</sub> y relación H<sub>2</sub>/CO de los materiales LSMO/Ni y LSMO<sub>2</sub>/Ni a 850 °C y distintos tiempos de reducción



### 3. CONCLUSIONES

Se realizó exitosamente la síntesis del material  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  e impregnación con nanopartículas de Ni, observando que no hay dependencia en el tamaño de estas con el tiempo de reducción evaluado, mientras sí existe una dependencia ligera en el rango de temperaturas estudiadas. Este mismo comportamiento se evidenció para las nanopartículas presentes en el material exsuelto.

Se catalizó la reacción de reformado húmedo de  $\text{CH}_4$  con los materiales  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4/\text{Ni}$  (LSMO/Ni) obtenidos por impregnación y  $\text{LaSrMnO}_4/\text{Ni}$  (LSMO2/Ni) obtenido por exsolución, analizando así que la temperatura de reacción tiene un efecto directamente proporcional en la estabilización de la conversión de  $\text{CH}_4$ , mientras que el tiempo de reducción no presenta influencia significativa en el comportamiento catalítico de ambos materiales.

Se observó que, a cada temperatura, la conversión de  $\text{CH}_4$  no es alta desde el inicio de la prueba, pero evoluciona con el tiempo, sugiriendo que el catalizador, preparado por impregnación o exsolución, evoluciona también con el tiempo. Una hipótesis ha sido propuesta, la cual consiste en una reoxidación parcial de las nanopartículas de Ni durante los primeros instantes de la reacción debido a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ . Los átomos de níquel (y de oxígeno) serían redisueltos parcialmente en la matriz en el caso del material preparado por exsolución, revirtiendo el fenómeno inicial.

Se evidenció un aumento de la conversión de  $\text{CH}_4$  para el LSMO/Ni obtenido por impregnación; sin embargo, este material presenta una alta sinterización de las nanopartículas de Ni con un mayor aumento de la temperatura,

presentando menos sitios activos y por ende una disminución de la actividad catalítica a 850 °C respecto a 800 °C.

Debido a sus características morfológicas, que previenen la aglomeración de las nanopartículas con altas temperaturas y luego de largos tiempos de reacción, manteniendo una distribución uniforme del tamaño de partícula, el material  $\text{LaSrMnO}_4/\text{Ni}$  (LSMO2/Ni) obtenido por el método de exsolución promete ser un material catalíticamente adecuado para ser usado como ánodo en SOFC alimentadas con gas natural ( $\text{CH}_4$ ), exhibiendo una conversión estable de 9.71% mol  $\text{CH}_4$  y alta selectividad hacia la reacción de reformado.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Se recomienda prolongar el tiempo de reacción en las pruebas de actividad catalítica, para determinar cuánto tarda en estabilizar la conversión en las temperaturas más bajas, así como el valor de conversión en el cual lo hacen. Además, se podría observar el comportamiento de los materiales frente al envejecimiento, así como la posible desactivación debido a la formación de depósitos de carbón.

Se sugiere estudiar los cambios inducidos en los materiales preparados por impregnación y exsolución durante la fase de activación, de manera a confirmar (o infirmar) la hipótesis planteada.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UPME, Plan Energetico Nacional Colombia: Ideario Energético 2050, 2015.
- [2] A. GALLEGO, J. CASTRO, Sobre el rol innovador de la educación energética para la investigación en ingeniería. Energy education: a new research topic in engineering., Ingeniería. 19 (2014) 147–163.
- [3] C. GACÍA ARBELAÉZ, G. VALLEJO, M. Lou HIGGINS, E.M. ESCOBAR, El Acuerdo De París Así Actuará Colombia Frente Al Cambio Climático, 2016.
- [4] V. ANTONUCCI, L. BRANCHINI, G. BRUNACCINI, A. DE PASCALE, M. FERRARO, F. MELINO, V. ORLANDINI, F. SERGI, Thermal integration of a SOFC power generator and a Na–NiCl<sub>2</sub>battery for CHP domestic application, Appl. Energy. 185 (2017) 1256–1267. doi:10.1016/j.apenergy.2016.04.051.
- [5] J.C. RUIZ MORALES, B. BALLESTEROS PÉREZ, P. NÚÑEZ, J. PEÑA MARTÍNEZ, D. MARRERO LOPEZ, D. PÉREZ COLL, J. CANALES VÁZQUEZ, P. GÓMEZ ROMERO, Pilas de combustible de óxidos sólidos ( SOFC ), An. Química. 102 (2006) 5–14.
- [6] Z. LIU, B. LIU, D. DING, M. LIU, F. CHEN, C. XIA, Fabrication and modification of solid oxide fuel cell anodes via wet impregnation / infiltration technique, J. Power Sources. 237 (2013) 243–259. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.025.
- [7] S. LI-PING, L. QIANG, H. LI-HUA, Z. HUI, Z. GUO-YING, L. NAN, J.P. VIRICELLE, C. PIJOLAT, Synthesis and performance of Sr<sub>1.5</sub>LaxMnO<sub>4</sub>as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell, J. Power Sources. 196 (2011) 5835–5839. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.016.

- [8] D.K. NIAKOLAS, M. DALETOU, S.G. NEOPHYDES, C.G. VAYENAS, Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy, *Ambio*. 45 (2016) 32–37. doi:10.1007/s13280-015-0731-z.
- [9] S.P. JIANG, A review of wet impregnation - An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A*. 418 (2006) 199–210. doi:10.1016/j.msea.2005.11.052.
- [10] S. SUN, O. AWADALLAH, Z. CHENG, Poisoning of Ni-Based anode for proton conducting SOFC by H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O as fuel contaminants, *J. Power Sources*. 378 (2018) 255–263. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.056.
- [11] J. ALVARADO, L. ÁVALOS, J. Alvarado-Flores, L. Ávalos-Rodríguez, Avances en el desarrollo y conocimiento del cátodo Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia IT-SOFC, *Rev. Mex. Fis.* 59 (2013) 380–402.
- [12] J.L. ROGERS, M.C. MANGARELLA, A.D. D’AMICO, J.R. GALLAGUER, M.R. DUTZER, E. STAVITSKI, J.T. MILLER, C. SIEVERS, Differences in the Nature of Active Sites for Methane Dry Reforming and Methane Steam Reforming over Nickel Aluminate Catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 5873–5886. doi:10.1021/acscatal.6b01133.
- [13] P.S. ROY, N.K. PARK, K. KIM, Metal foam-supported Pd-Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 4299–4310. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.004.
- [14] E. NIKOLLA, J.W. SCHWANK, S. LINIC, Hydrocarbon steam reforming on Ni alloys at solid oxide fuel cell operating conditions, *Catal. Today*. 136 (2008) 243–248. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.028.
- [15] L. V MOGNI, M. ESQUIVEL, L. BAQUE, A. MONTENEGRO, A. SERQUIS, M.D. ARCE, C. CHANQUIA, H. TROIANI, F. NAPOLITANO, J. BASBUS, A. CANEIRO, Integración de la tecnología de celdas de óxido

sólido reversibles a una planta nuclear para la producción de combustible y generación eléctrica, Aatn. (2015).

- [16] L. GRAHL-MADSEN, P.H. LARSEN, N. BONANOS, J. ENGELL, S. LINDEROTH, Mechanical strength and electrical conductivity of Ni-YSZ cermetts fabricated by viscous processing, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1097–1107. doi:10.1007/s10853-005-3647-3.
- [17] M. V. SANDOVAL, C. PIROVANO, E. CAPOEN, R. JOORIS, F. PORCHER, P. ROUSSEL, G.H. GAUTHIER, In-depth study of the Ruddlesden-Popper  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_{4\pm\Delta}$  family as possible electrode materials for symmetrical SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 21930–21943. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.062.
- [18] D. SENFF, P. REUTLER, M. BRADEN, O. FRIEDT, D. BRUNS, A. COUSSON, F. BOURÉE, M. MERZ, B. BÜCHNER, Crystal and magnetic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ : Role of the orbital degree of freedom, *Phys. Rev. B.* (2005) 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.71.024425.
- [19] L. MOGNI, N. GRUNBAUM, F. PRADO, A. CANEIRO, Oxygen Reduction Reaction on Ruddlesden–Popper Phases Studied by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B202. doi:10.1149/1.3511770.
- [20] L. MOGNI, F. PRADO, A. CANEIRO, Defect structure and electrical conductivity of the ruddlesden-popper phases  $\text{Sr}_3\text{FeMO}_6+\delta$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ), *Chem. Mater.* 18 (2006) 4163–4170. doi:10.1021/cm0604007.
- [21] C. JIN, Z. YANG, H. ZHENG, C. YANG, F. CHEN,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$  layered perovskite anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 75–77. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.008.
- [22] K. NAKAO, T. ISHIMOTO, M. KOYAMA, Density Functional Theory Study for Ni Diffusion on Ni(111) Surface under Solid Oxide Fuel Cell Operating Condition, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 16641–16648. doi:10.1021/acs.jpcc.6b03440.

- [23] Y. NABAE, I. YAMANAKA, M. HATANO, K. OTSUKA, Mechanism of Suppression of Carbon Deposition on the Pd–Ni/Ce(Sm)O<sub>2</sub>–La(Sr)CrO<sub>3</sub> Anode in Dry CH<sub>4</sub> Fuel, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 10308–10315. doi:10.1021/jp801496v.
- [24] I. CHEN, S. LIN, D. SHIUE, Calcination of Nickel / Alumina Catalysts, 929 (1988) 926–929.
- [25] P. BISWAS, D. KUNZRU, Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of support and metal loading, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 969–980. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.09.031.
- [26] E. RODRÍGUEZ, L. DÍAZ, P. BRAOS, J. MÉRIDA, P. MAIRELES, A. JIMÉNEZ, A. VACCARI, Nickel-impregnated zirconium-doped mesoporous molecular sieves as catalysts for the hydrogenation and ring-opening of tetralin, *Appl. Catal. A Gen.* 240 (2003) 83–94. doi:10.1016/S0926-860X(02)00414-3.
- [27] D. ELICHE, J. MÉRIDA, P. MAIRELES, E. RODRÍGUEZ, A. JIMÉNEZ, Hydrogenation and ring opening of tetralin on supported nickel zirconium-doped mesoporous silica catalysts. Influence of the nickel precursor, *Langmuir.* 19 (2003) 4985–4991. doi:10.1021/la020865l.
- [28] L. GU, S. KONRAD, High-Performance Anode Material Sr<sub>2</sub>FeMo<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.35</sub>O<sub>6-δ</sub> with In Situ Exsolved Nanoparticle Catalyst, *ACS Nano.* 10 (2016) 8660–8669. doi:10.1021/acsnano.6b03979.
- [29] S. PAÉZ DUQUE, I.E. SUÁREZ ACELAS, Evaluación de una unidad piloto a escala laboratorio de vaporreformado usando bajas concentraciones de agua, 2016.
- [30] L.C. CÁRDENAS VELANDIA, M.M. VECINO MANTILLA, Estudio catalítico de la exsolución in situ de ni en el material La<sub>1,5</sub>Sr<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>7±δ</sub> durante el reformado de metano con vapor a bajas concentraciones de agua, Universidad Industrial de Santander, 2017.

- [31] M.A. RHAMDHANI, E. JAK, P.C. HAYES, Basic nickel carbonate: Part I. Microstructure and phase changes during oxidation and reduction processes, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 39 (2008) 218–233. doi:10.1007/s11663-007-9124-4.
- [32] S. FUTAMURA, Y. TACHIKAWA, J. MATSUDA, S.M. LYTH, Y. SHIRATORI, Alternative Ni-Impregnated Mixed Ionic-Electronic Conducting Anode for SOFC Operation at High Fuel Utilization, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) 3055–3063. doi:10.1149/2.0071710jes.
- [33] M.P. PECHINI, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 1967.
- [34] V. PETRÍČEK, M. DUSEK, L. PALATINUS, Crystallographic computing system JANA2006: General features, *Zeitschrift Fur Krist.* 229 (2014) 345–352. doi:10.1515/zkri-2014-1737.
- [35] S. KHOSHARAY, S. TOURANG, F. TAJFAR, Modeling surface tension and interface of (water+methanol), (water+ethanol), (water+1-propanol), and (water+MEG) mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 454 (2017) 99–110. doi:10.1016/j.fluid.2017.09.017.
- [36] M. TAO, X. MENG, Y. LV, Z. BIAN, Z. XIN, Effect of impregnation solvent on Ni dispersion and catalytic properties of Ni/SBA-15 for CO methanation reaction, *Fuel.* 165 (2016) 289–297. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.023.
- [37] M.H. YOUN, J.G. SEO, I.K. SONG, Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on metal oxide-stabilized zirconia, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 3490–3498. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.121.
- [38] N. MORLAN, Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua Director :, 2008.
- [39] B. MOSQUEDA, J. TOYIR, A. KADDOURI, P. GÉLIN, Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 361–367.

doi:10.1016/j.apcatb.2008.11.003.

- [40] A.-L. SAUVET, J. GUINET, J. FOULETIER, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.95</sub>Ru<sub>0.05</sub> (LSCRu) as a new anode material for SOFC using natural gas, *Ionics* (Kiel). 5 (1999) 150–155. doi:10.1007/BF02375919.
- [41] P. VERNON, J. GUINET, M. KLEITZ, Gradual Internal Methane Reforming in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3487–3492.
- [42] C. PEREGO, S. PERATELLO, Experimental methods in catalytic kinetics, 52 (1999) 133–145.
- [43] R.W. MISSEN, W.R. SMITH, Yield, selectivity and all that, *Chem. Eng. Educ.* 34 (2000) p.320-324.
- [44] T. de G.I.-T.S.A. E.S.P., *Cromatografías específicas*. Punto Cusiana APIAI, 2018.
- [45] I.-K. SUH, H. OHTA, Y. WASEDA, High-temperature expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 757–760. doi:10.1007/BF01174717.
- [46] B.R. PAUW, C. KÄSTNER, A.F. THÜNEMANN, Nanoparticle size distribution quantification: Results of a small-angle X-ray scattering inter-laboratory comparison, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 1280–1288. doi:10.1107/S160057671701010X.
- [47] O.G. RAABE, Particle size analysis utilizing grouped data and the log-normal distribution, *J. Aerosol Sci.* 2 (1971) 289–303. doi:10.1016/0021-8502(71)90054-1.
- [48] D. NEAGU, T.S. OH, D.N. MILLER, H. MÉNARD, S.M. BUKHARI, S.R. GAMBLE, R.J. GORTE, J.M. VOHS, J.T.S. IRVINE, Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution, *Nat. Commun.* 6 (2015). doi:10.1038/ncomms9120.
- [49] L. THOMMY, O. JOUBERT, J. HAMON, M.T. CALDES, Impregnation versus exsolution: Using metal catalysts to improve electrocatalytic

- properties of LSCM-based anodes operating at 600 °C, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 14207–14216. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.088.
- [50] S. TAO, J.T.S. IRVINE, A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells, *Nat. Mater.* 2 (2003) 320–323. doi:10.1038/nmat871.
- [51] D. NEAGU, G. TSEKOURAS, D.N. MILLER, H. MÉNARD, J.T.S. IRVINE, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry, *Nat. Chem.* 5 (2013) 916–923. doi:10.1038/nchem.1773.
- [52] T. PUSSACQ, O. MENTRÉ, F. TESSIER, A. LÖFBERG, M. HUVÉ, J. GUERRERO, S. COLIS, H. KABBOUR, Nanometric nickel exsolution in the hexagonal perovskite Ba<sub>8</sub>Ta<sub>6</sub>NiO<sub>24</sub>: Survey of the structural, magnetic and catalytic features, *J. Alloys Compd.* 766 (2018) 987–993. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.016.
- [53] B. MUTZ, H.W.P. CARVALHO, S. MANGOLD, W. KLEIST, J.D. GRUNWALDT, Methanation of CO<sub>2</sub>: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy, *J. Catal.* 327 (2015) 48–53. doi:10.1016/j.jcat.2015.04.006.
- [54] B. MUTZ, A. GÄNZLER, M. NACHTEGAAL, O. MÜLLER, R. FRAHM, W. KLEIST, J.-D. GRUNWALDT, Surface Oxidation of Supported Ni Particles and Its Impact on the Catalytic Performance during Dynamically Operated Methanation of CO<sub>2</sub>, *Catalysts*. 7 (2017) 279. doi:10.3390/catal7090279.
- [55] B. MUTZ, H.W.P. CARVALHO, W. KLEIST, J.D. GRUNWALDT, Dynamic transformation of small Ni particles during methanation of CO<sub>2</sub> under fluctuating reaction conditions monitored by operando X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. Conf. Ser.* 712 (2016). doi:10.1088/1742-6596/712/1/012050.
- [56] R. THALINGER, M. GOCYLA, M. HEGGEN, R. DUNIN-BORKOWSKI, M. GRÜNBACHER, M. STÖGER-POLLACH, D. SCHMIDMAIR, B. KLÖTZER, S. PENNER, Ni-perovskite interaction and its structural and catalytic consequences in methane steam reforming and methanation

reactions, *J. Catal.* 337 (2016) 26–35. doi:10.1016/j.jcat.2016.01.020.

- [57] Z. WANG, Y.-M. YIN, Y. YU, Y. SONG, Z.-F. MA, J. YIN, Roles of FeNi nanoparticles and SrLaFeO<sub>4</sub> substrate in the performance and reliability of a composite anode prepared through in-situ exsolution for intermediate temperature solid oxide fuel cells (I), *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 10440–10447. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.04.090.

## BIBLIOGRAFÍA

A. GALLEGO, J. CASTRO, Sobre el rol innovador de la educación energética para la investigación en ingeniería. *Energy education: a new research topic in engineering.*, Ingeniería. 19 (2014) 147–163.

A.-L. SAUVET, J. GUINET, J. FOULETIER, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.95</sub>Ru<sub>0.05</sub> (LSCRu) as a new anode material for SOFC using natural gas, *Ionics (Kiel)*. 5 (1999) 150–155. doi:10.1007/BF02375919.

B. MOSQUEDA, J. TOYIR, A. KADDOURI, P. GÉLIN, Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 361–367. doi:10.1016/j.apcatb.2008.11.003.

B. MUTZ, A. GÄNZLER, M. NACHTEGAAL, O. MÜLLER, R. FRAHM, W. KLEIST, J.-D. GRUNWALDT, Surface Oxidation of Supported Ni Particles and Its Impact on the Catalytic Performance during Dynamically Operated Methanation of CO<sub>2</sub>, *Catalysts*. 7 (2017) 279. doi:10.3390/catal7090279.

B. MUTZ, H.W.P. CARVALHO, S. MANGOLD, W. KLEIST, J.D. GRUNWALDT, Methanation of CO<sub>2</sub>: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy, *J. Catal.* 327 (2015) 48–53. doi:10.1016/j.jcat.2015.04.006.

B. MUTZ, H.W.P. CARVALHO, W. KLEIST, J.D. GRUNWALDT, Dynamic transformation of small Ni particles during methanation of CO<sub>2</sub> under fluctuating reaction conditions monitored by operando X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. Conf. Ser.* 712 (2016). doi:10.1088/1742-6596/712/1/012050.

B.R. PAUW, C. KÄSTNER, A.F. THÜNEMANN, Nanoparticle size distribution quantification: Results of a small-angle X-ray scattering inter-laboratory

comparison, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 1280–1288. doi:10.1107/S160057671701010X.

C. GACÍA ARBELAÉZ, G. VALLEJO, M. Lou HIGGINS, E.M. ESCOBAR, *El Acuerdo De París Así Actuará Colombia Frente Al Cambio Climático*, 2016.

C. JIN, Z. YANG, H. ZHENG, C. YANG, F. CHEN, *La<sub>0.6</sub>Sr<sub>1.4</sub>MnO<sub>4</sub> layered perovskite anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 75–77. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.008.

C. PEREGO, S. PERATELLO, *Experimental methods in catalytic kinetics*, 52 (1999) 133–145.

D. ELICHE, J. MÉRIDA, P. MAIRELES, E. RODRÍGUEZ, A. JIMÉNEZ, *Hydrogenation and ring opening of tetralin on supported nickel zirconium-doped mesoporous silica catalysts. Influence of the nickel precursor*, *Langmuir.* 19 (2003) 4985–4991. doi:10.1021/la020865l.

D. NEAGU, G. TSEKOURAS, D.N. MILLER, H. MÉNARD, J.T.S. IRVINE, *In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry*, *Nat. Chem.* 5 (2013) 916–923. doi:10.1038/nchem.1773.

D. NEAGU, T.S. OH, D.N. MILLER, H. MÉNARD, S.M. BUKHARI, S.R. GAMBLE, R.J. GORTE, J.M. VOHS, J.T.S. IRVINE, *Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution*, *Nat. Commun.* 6 (2015). doi:10.1038/ncomms9120.

D. SENFF, P. REUTLER, M. BRADEN, O. FRIEDT, D. BRUNS, A. COUSSON, F. BOURÉE, M. MERZ, B. BÜCHNER, *Crystal and magnetic structure of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>MnO<sub>4</sub>: Role of the orbital degree of freedom*, *Phys. Rev. B.* (2005) 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.71.024425.

D.K. NIAKOLAS, M. DALETOU, S.G. NEOPHYDES, C.G. VAYENAS, Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy, *Ambio*. 45 (2016) 32–37. doi:10.1007/s13280-015-0731-z.

E. NIKOLLA, J.W. SCHWANK, S. LINIC, Hydrocarbon steam reforming on Ni alloys at solid oxide fuel cell operating conditions, *Catal. Today*. 136 (2008) 243–248. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.028.

E. RODRÍGUEZ, L. DÍAZ, P. BRAOS, J. MÉRIDA, P. MAIRELES, A. JIMÉNEZ, A. VACCARI, Nickel-impregnated zirconium-doped mesoporous molecular sieves as catalysts for the hydrogenation and ring-opening of tetralin, *Appl. Catal. A Gen.* 240 (2003) 83–94. doi:10.1016/S0926-860X(02)00414-3.

I. CHEN, S. LIN, D. SHIUE, Calcination of Nickel / Alumina Catalysts, 929 (1988) 926–929.

I.-K. SUH, H. OHTA, Y. WASEDA, High-temperature expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 757–760. doi:10.1007/BF01174717.

J. ALVARADO, L. ÁVALOS, J. Alvarado-Flores, L. Ávalos-Rodríguez, Avances en el desarrollo y conocimiento del cátodo  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia IT-SOFC, *Rev. Mex. Fis.* 59 (2013) 380–402.

J.C. RUIZ MORALES, B. BALLESTEROS PÉREZ, P. NÚÑEZ, J. PEÑA MARTÍNEZ, D. MARRERO LOPEZ, D. PÉREZ COLL, J. CANALES VÁZQUEZ, P. GÓMEZ ROMERO, Pilas de combustible de óxidos sólidos ( SOFC ), *An. Química*. 102 (2006) 5–14.

J.L. ROGERS, M.C. MANGARELLA, A.D. D'AMICO, J.R. GALLAGUER, M.R. DUTZER, E. STAVITSKI, J.T. MILLER, C. SIEVERS, Differences in the Nature

of Active Sites for Methane Dry Reforming and Methane Steam Reforming over Nickel Aluminate Catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 5873–5886. doi:10.1021/acscatal.6b01133.

K. NAKAO, T. ISHIMOTO, M. KOYAMA, Density Functional Theory Study for Ni Diffusion on Ni(111) Surface under Solid Oxide Fuel Cell Operating Condition, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 16641–16648. doi:10.1021/acs.jpcc.6b03440.

L. GRAHL-MADSEN, P.H. LARSEN, N. BONANOS, J. ENGELL, S. LINDEROTH, Mechanical strength and electrical conductivity of Ni-YSZ cermets fabricated by viscous processing, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1097–1107. doi:10.1007/s10853-005-3647-3.

L. GU, S. KONRAD, High-Performance Anode Material Sr<sub>2</sub>FeMo<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.35</sub>O<sub>6-δ</sub> with In Situ Exsolved Nanoparticle Catalyst, *ACS Nano.* 10 (2016) 8660–8669. doi:10.1021/acsnano.6b03979.

L. MOGNI, F. PRADO, A. CANEIRO, Defect structure and electrical conductivity of the ruddlesden-popper phases Sr<sub>3</sub>FeMO<sub>6+δ</sub> (M = Co, Ni), *Chem. Mater.* 18 (2006) 4163–4170. doi:10.1021/cm0604007.

L. MOGNI, N. GRUNBAUM, F. PRADO, A. CANEIRO, Oxygen Reduction Reaction on Ruddlesden–Popper Phases Studied by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B202. doi:10.1149/1.3511770.

L. THOMMY, O. JOUBERT, J. HAMON, M.T. CALDES, Impregnation versus exsolution: Using metal catalysts to improve electrocatalytic properties of LSCM-based anodes operating at 600 °C, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 14207–14216. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.088.

L. V MOGNI, M. ESQUIVEL, L. BAQUE, A. MONTENEGRO, A. SERQUIS, M.D. ARCE, C. CHANQUIA, H. TROIANI, F. NAPOLITANO, J. BASBUS, A.

CANEIRO, Integración de la tecnología de celdas de óxido sólido reversibles a una planta nuclear para la producción de combustible y generación eléctrica, Aatn. (2015).

L.C. CÁRDENAS VELANDIA, M.M. VECINO MANTILLA, Estudio catalítico de la exsolución in situ de ni en el material  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{7\pm\delta}$  durante el reformado de metano con vapor a bajas concentraciones de agua, Universidad Industrial de Santander, 2017.

M. TAO, X. MENG, Y. LV, Z. BIAN, Z. XIN, Effect of impregnation solvent on Ni dispersion and catalytic properties of Ni/SBA-15 for CO methanation reaction, Fuel. 165 (2016) 289–297. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.023.

M. V. SANDOVAL, C. PIROVANO, E. CAPOEN, R. JOORIS, F. PORCHER, P. ROUSSEL, G.H. GAUTHIER, In-depth study of the Ruddlesden-Popper  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_{4\pm\Delta}$  family as possible electrode materials for symmetrical SOFC, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 21930–21943. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.062.

M.A. RHAMDHANI, E. JAK, P.C. HAYES, Basic nickel carbonate: Part I. Microstructure and phase changes during oxidation and reduction processes, Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci. 39 (2008) 218–233. doi:10.1007/s11663-007-9124-4.

M.H. YOUN, J.G. SEO, I.K. SONG, Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on metal oxide-stabilized zirconia, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 3490–3498. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.121.

M.P. PECHINI, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 1967.

N. MORLAN, Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua Director :, 2008.

O.G. RAABE, Particle size analysis utilizing grouped data and the log-normal distribution, *J. Aerosol Sci.* 2 (1971) 289–303. doi:10.1016/0021-8502(71)90054-1.

P. BISWAS, D. KUNZRU, Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of support and metal loading, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 969–980. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.09.031.

P. VERNON, J. GUINET, M. KLEITZ, Gradual Internal Methane Reforming in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3487–3492.

P.S. ROY, N.K. PARK, K. KIM, Metal foam-supported Pd-Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4299–4310. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.004.

R. THALINGER, M. GOCYLA, M. HEGGEN, R. DUNIN-BORKOWSKI, M. GRÜNBAKER, M. STÖGER-POLLACH, D. SCHMIDMAIR, B. KLÖTZER, S. PENNER, Ni-perovskite interaction and its structural and catalytic consequences in methane steam reforming and methanation reactions, *J. Catal.* 337 (2016) 26–35. doi:10.1016/j.jcat.2016.01.020.

R.W. MISSEN, W.R. SMITH, Yield, selectivity and all that, *Chem. Eng. Educ.* 34 (2000) p.320-324.

S. FUTAMURA, Y. TACHIKAWA, J. MATSUDA, S.M. LYTH, Y. SHIRATORI, Alternative Ni-Impregnated Mixed Ionic-Electronic Conducting Anode for SOFC Operation at High Fuel Utilization, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) 3055–3063. doi:10.1149/2.0071710jes.

S. KHOSHARAY, S. TOURANG, F. TAJFAR, Modeling surface tension and interface of (water+methanol), (water+ethanol), (water+1-propanol), and (water+MEG) mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 454 (2017) 99–110. doi:10.1016/j.fluid.2017.09.017.

S. LI-PING, L. QIANG, H. LI-HUA, Z. HUI, Z. GUO-YING, L. NAN, J.P. VIRICELLE, C. PIJOLAT, Synthesis and performance of Sr<sub>1.5</sub>LaxMnO<sub>4</sub> as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *J. Power Sources.* 196 (2011) 5835–5839. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.016.

S. PAÉZ DUQUE, I.E. SUÁREZ ACELAS, Evaluación de una unidad piloto a escala laboratorio de vaporreformado usando bajas concentraciones de agua, 2016.

S. SUN, O. AWADALLAH, Z. CHENG, Poisoning of Ni-Based anode for proton conducting SOFC by H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O as fuel contaminants, *J. Power Sources.* 378 (2018) 255–263. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.056.

S. TAO, J.T.S. IRVINE, A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells, *Nat. Mater.* 2 (2003) 320–323. doi:10.1038/nmat871.

S.P. JIANG, A review of wet impregnation - An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A.* 418 (2006) 199–210. doi:10.1016/j.msea.2005.11.052.

T. de G.I.-T.S.A. E.S.P., Cromatografías específicas. Punto Cusiana APIAI, 2018.

T. PUSSACQ, O. MENTRÉ, F. TESSIER, A. LÖFBERG, M. HUVÉ, J. GUERRERO, S. COLIS, H. KABBOUR, Nanometric nickel exsolution in the

hexagonal perovskite Ba<sub>8</sub>Ta<sub>6</sub>NiO<sub>24</sub>: Survey of the structural, magnetic and catalytic features, *J. Alloys Compd.* 766 (2018) 987–993. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.016.

UPME, Plan Energetico Nacional Colombia: Ideario Energético 2050, 2015.

V. ANTONUCCI, L. BRANCHINI, G. BRUNACCINI, A. DE PASCALE, M. FERRARO, F. MELINO, V. ORLANDINI, F. SERGI, Thermal integration of a SOFC power generator and a Na–NiCl<sub>2</sub> battery for CHP domestic application, *Appl. Energy*. 185 (2017) 1256–1267. doi:10.1016/j.apenergy.2016.04.051.

V. PETRÍČEK, M. DUSEK, L. PALATINUS, Crystallographic computing system JANA2006: General features, *Zeitschrift Fur Krist.* 229 (2014) 345–352. doi:10.1515/zkri-2014-1737.

Y. NABAE, I. YAMANAKA, M. HATANO, K. OTSUKA, Mechanism of Suppression of Carbon Deposition on the Pd–Ni/Ce(Sm)O<sub>2</sub>–La(Sr)CrO<sub>3</sub> Anode in Dry CH<sub>4</sub> Fuel, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 10308–10315. doi:10.1021/jp801496v.

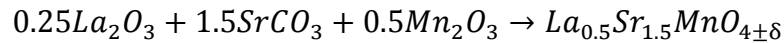
Z. LIU, B. LIU, D. DING, M. LIU, F. CHEN, C. XIA, Fabrication and modification of solid oxide fuel cell anodes via wet impregnation / infiltration technique, *J. Power Sources.* 237 (2013) 243–259. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.025.

Z. WANG, Y.-M. YIN, Y. YU, Y. SONG, Z.-F. MA, J. YIN, Roles of FeNi nanoparticles and SrLaFeO<sub>4</sub> substrate in the performance and reliability of a composite anode prepared through in-situ exsolution for intermediate temperature solid oxide fuel cells (I), *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 10440–10447. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.04.090.

## ANEXOS

### ANEXO A: CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA SÍNTESIS DEL LSMO Y POSTERIOR IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE

La síntesis del LSMO se da por la siguiente reacción:



Se calculan las masas de cada precursor necesarias para sintetizar 1 gramo de material:

$$1g_{LSMO} * \frac{1mol_{LSMO}}{381.83g_{LSMO}} * \frac{0.25mol_{La_2O_3}}{1mol_{LSMO}} * \frac{325.81g_{La_2O_3}}{1mol_{La_2O_3}} = 0.2133g_{La_2O_3}$$
$$1g_{LSMO} * \frac{1mol_{LSMO}}{381.83g_{LSMO}} * \frac{1.5mol_{SrCO_3}}{1mol_{LSMO}} * \frac{147.63g_{SrCO_3}}{1mol_{SrCO_3}} = 0.5799g_{SrCO_3}$$
$$1g_{LSMO} * \frac{1mol_{LSMO}}{381.83g_{LSMO}} * \frac{0.5mol_{Mn_2O_3}}{1mol_{LSMO}} * \frac{157.87g_{Mn_2O_3}}{1mol_{Mn_2O_3}} = 0.2067g_{Mn_2O_3}$$

Como el precursor usado fue  $MnCO_3$ , se realiza una calcinación de este a  $700^\circ C$  durante 4h para hallar el factor de pérdida de masa de este, el cual corresponde a  $1.5219 gMnCO_3/gMn_2O_3$

$$0.2067g_{Mn_2O_3} * \frac{1.5219g_{MnCO_3}}{1g_{Mn_2O_3}} = 0.3146g_{MnCO_3}$$

Se requieren 0.3146 g de  $MnCO_3$ , 0.5799 g de  $SrCO_3$  y 0.2133 g de  $La_2O_3$  por cada gramo de LSMO.

Se calcula la masa de ácido cítrico a usar teniendo en cuenta los cationes totales presentes en los precursores y multiplicando el número de cationes totales por 3, ya que la molécula de ácido nítrico posee 3 grupos carboxilo.

$$0.3146gMnCO_3 * \frac{1molMnCO_3}{114.94gMnCO_3} * \frac{1molCationMn^{+2}}{1molMnCO_3} = 0.0027molCationMn^{+2}$$

$$0.2133gLa_2O_3 * \frac{1molLa_2O_3}{325.81gLa_2O_3} * \frac{2molCationLa^{+3}}{1molLa_2O_3} = 0,0013molCationLa^{+3}$$

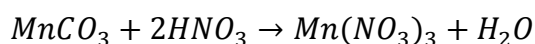
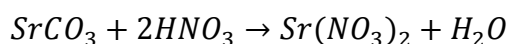
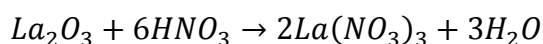
$$0.5799gSrCO_3 * \frac{1molSrCO_3}{174.62gSrCO_3} * \frac{1molCationSr^{+2}}{1molSrCO_3} = 0,0033molCationSr^{+2}$$

$$0,0033molCationSr^{+2} + 0,0013molCationLa^{+3} + 0.0027molCationMn^{+2} \\ = 0.0073molCationes$$

$$0.0073molCationes * 3 = 0.0220molC_6H_8O_7$$

$$0.0220molC_6H_8O_7 * \frac{192.12gC_6H_8O_7}{1molC_6H_8O_7} = 4.2194gC_6H_8O_7$$

Se calcula la masa necesaria de HNO<sub>3</sub> al 65% en volumen basada en las reacciones:



$$0.2133gLa_2O_3 * \frac{1molLa_2O_3}{325.81gLa_2O_3} * \frac{6molHNO_3}{1molLa_2O_3} * \frac{63.01gHNO_3}{1molHNO_3} = 0.2475gHNO_3$$

$$0.5799gSrCO_3 * \frac{1molSrCO_3}{174.62gSrCO_3} * \frac{2molHNO_3}{1molSrCO_3} * \frac{63.01gHNO_3}{1molHNO_3} = 0.4185gHNO_3$$

$$0.3146gMnCO_3 * \frac{1molMnCO_3}{114.94gMnCO_3} * \frac{2molHNO_3}{1molMnCO_3} * \frac{63.01gHNO_3}{1molHNO_3} = 0.3449gHNO_3$$

$$0.2475gHNO_3 + 0.4185gHNO_3 + 0.3449gHNO_3 = 1.0109gHNO_3$$

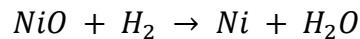
$$\frac{1.0109gHNO_3}{0.65} = 1.5553gHNO_3$$

Se requieren 1.5553 g de HNO<sub>3</sub> al 65%. El etilenglicol usado corresponde a 1.5 mL/gLSMO.

Para realizar la impregnación de 1 gramo de material LSMO de tal forma que el material quede con una composición de 5% en peso de níquel metálico se halla la masa de Ni a impregnar:

$$1gLSMO * \frac{0.05gNi}{0.95gLSMO} = 0.0526gNi$$

A partir de la masa de Ni y de acuerdo con la estequiometría de la reacción:



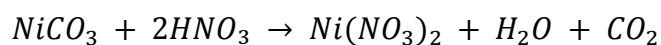
Se calcula la masa de NiO necesaria:

$$0.0526gNi * \frac{1molNi}{58.7gNi} * \frac{1molNiO}{1molNi} * \frac{74.69gNiO}{1molNiO} = 0.0669gNiO$$

Se realiza una prueba de fuego para hallar la masa de NiCO<sub>3</sub> necesaria para obtener el valor calculado de NiO. La prueba se lleva a cabo calcinando el NiCO<sub>3</sub> en un barco de alúmina a 800°C durante 4 horas, luego este se pesa a 300°C y se halla el factor de pérdida de peso, correspondiente a 1.7907 gNiCO<sub>3</sub>/gNiO. Con este factor se halla la cantidad necesaria NiCO<sub>3</sub>.

$$0.0669gNiO * \frac{1.7907gNiCO_3}{1gNiO} = 0.1198gNiCO_3$$

Se halla el volumen necesario de solución al 65% en volumen de HNO<sub>3</sub> de acuerdo con la reacción:



$$\begin{aligned}
& 0.1198gNiCO_3 * \frac{1molNiCO_3}{118.7gNiCO_3} * \frac{2molHNO_3}{1molNiCO_3} * \frac{63gHNO_3}{1molHNO_3} * \frac{1mLHNO_3}{1.5129gHNO_3} \\
& = 0.0840mLHNO_3puro \\
& \frac{0.0840mLHNO_3puro}{0.65} = 0.1293mLHNO_3
\end{aligned}$$

Para preparar la solución de Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se requieren 0.1198 gNiCO<sub>3</sub>/gLSMO y 129.3 μLHNO<sub>3</sub>/gLSMO. Para garantizar que todo el carbonato reaccione y que la solución quede translúcida y sin precipitados se agrega un exceso de ácido nítrico del 8%, que es el exceso mínimo hallado experimentalmente.

Para preparar la solución etanol-agua al 20% molar se halla el porcentaje en volumen de solución de etanol al 70% volumen que se debe usar:

$$\begin{aligned}
& \frac{0.2molC_2H_5OH}{1molSol} * \frac{46.07gC_2H_5OH}{1molC_2H_5OH} * \frac{1mLC_2H_5OH}{0.789gC_2H_5OH} \\
& = 11.8377mLC_2H_5OHpuro/molSol
\end{aligned}$$

$$\frac{11.8377mLC_2H_5OHpuro/molSol}{0.7} = 16.91mLC_2H_5OH/molSol$$

$$\frac{0.8molH_2O}{1molSol} * \frac{18gH_2O}{1molH_2O} * \frac{1mLH_2O}{0.9993gH_2O} = 14.41mLH_2Ototal/molSol$$

Se le resta al volumen de agua total el volumen de agua que contiene el HNO<sub>3</sub>:

$$14.41 - 16.91 + 11.83 = 9.33mLH_2O/molSol$$

$$\frac{16.91mLC_2H_5OH/molSol * 100}{(16.91 + 9.33)mLSol/molSol} = 64.44mLC_2H_5OH/mLSol$$

El porcentaje de etanol al 70%v/v en la solución etanol-agua al 20%mol es de 64.44%v/v.

La solubilidad del Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en agua corresponde a 99.6 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/gH<sub>2</sub>O, luego el volumen de agua necesario para disolver el Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presente en la solución corresponde a:

$$0.1198gNiCO_3 * \frac{1molNiCO_3}{118.7gNiCO_3} * \frac{1molNi(NO_3)_2}{1molNiCO_3} * \frac{182.7gNi(NO_3)_2}{1molNi(NO_3)_2}$$

$$= 0.1843gNi(NO_3)_2$$

$$0.1843gNi(NO_3)_2 * \frac{1gH_2O}{0.996gNi(NO_3)_2} * \frac{1mLH_2O}{0.9993gH_2O} = 0.1852mLH_2OPura$$

Suponiendo que el etanol no diluye el Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y no afecta la solubilidad del agua, el volumen de solución agua-etanol a usar es:

$$0.1852mLH_2OPura - (0.125 * 0.35)mLH_2OenHNO_3 = 0.1414mLH_2OPura$$

$$\frac{14.41mLH_2OTotal}{1molSolC_2H_5OH - H_2O} * \frac{1molSolC_2H_5OH - H_2O}{(16.91 + 9.33)mLSolC_2H_5OH - H_2O}$$

$$= \frac{0.5491mLH_2OTotal}{1mLSolC_2H_5OH - H_2O}$$

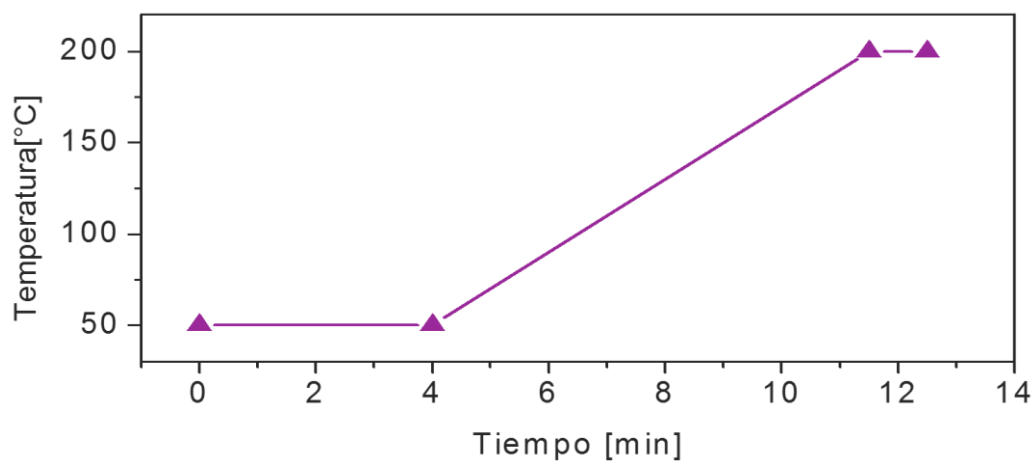
$$0.1414mLH_2O * \frac{1mLSolC_2H_5OH - H_2O}{0.5491mLH_2OTotal} = 0.2575mLSolEtOH - H_2O$$

El volumen de solución etanol-agua mínimo necesario es de 275.5 µL/gLSMO. El volumen de saturación del LSMO hallado experimentalmente corresponde a 286 µL/gLSMO. Como el volumen total de la solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> teniendo en cuenta la cantidad mínima de solución etanol-agua es mayor a 286 µL/gLSMO (347.5 µL/gLSMO), se debe realizar la impregnación húmeda incipiente en dos pasos; luego para completar un volumen de 2 veces 286 µL de solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (572 µL/gLSMO), se agregan a esta 447 µL/gLSMO de solución etanol-agua. Se impregna 286 µL de la solución, se coloca el material a secar a 100 °C durante 15 min, se macera y se impregna la solución restante, para luego proceder al secado y calcinación.

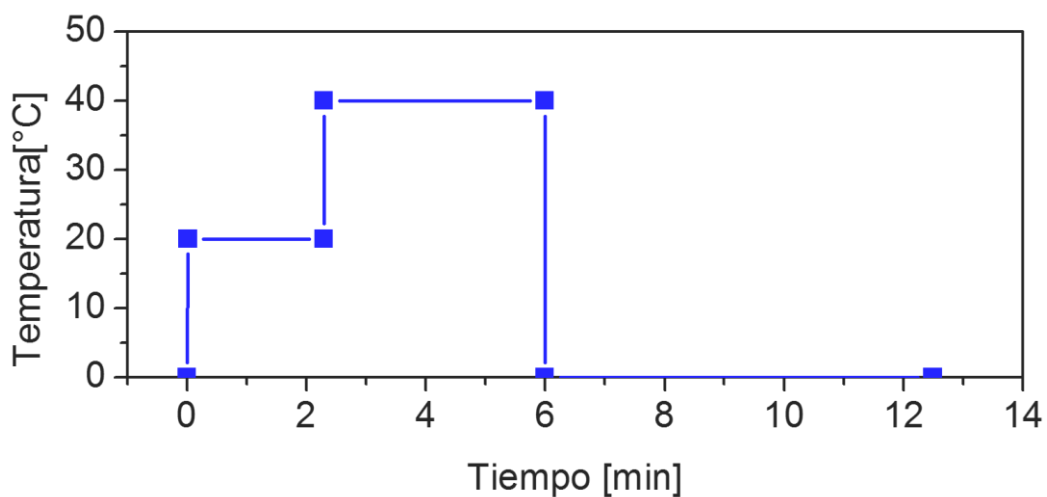
## ANEXO B. PROGRAMACIÓN DEL CROMATÓGRAFO

A continuación, se muestra el método seguido en el programa peaksimple versión 4.39:

### PROGRAMACIÓN DE LA TEMPERATURA CANAL 1



### PROGRAMACIÓN DE LA PRESIÓN CANAL 2



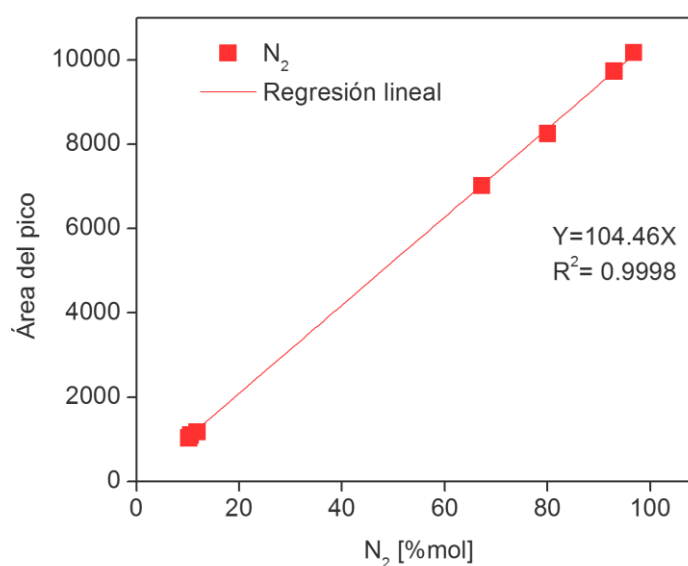
## TABLA DE EVENTOS

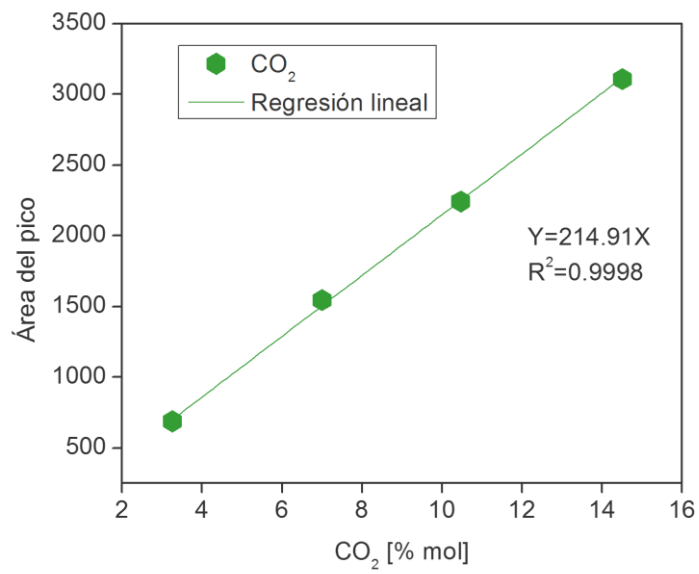
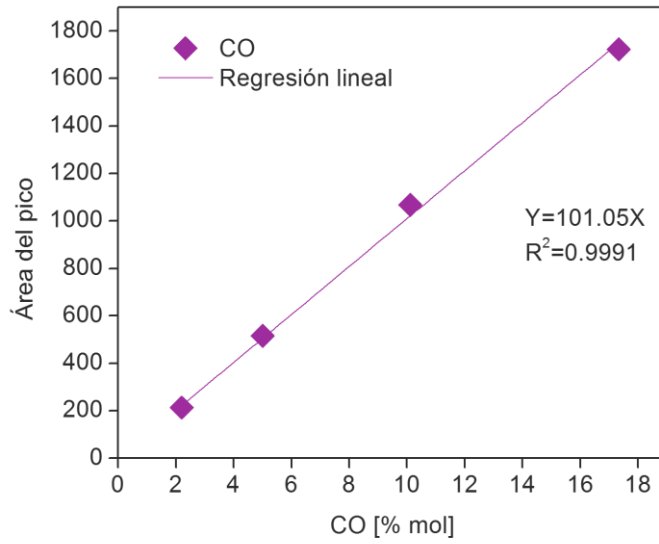
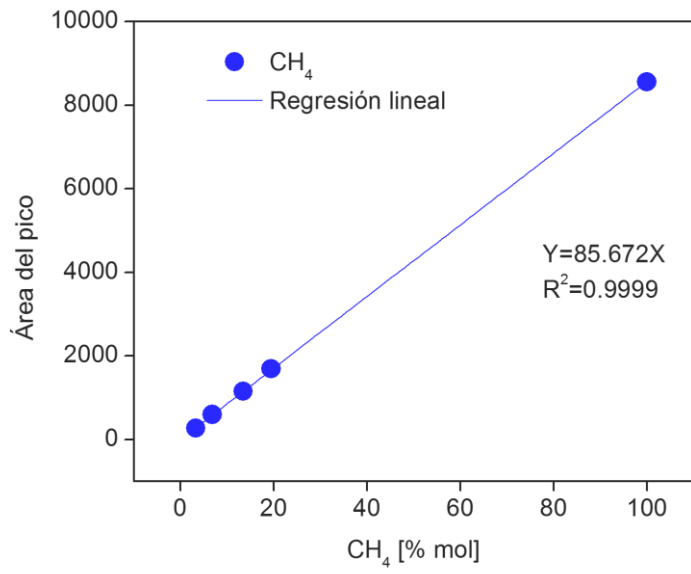
Tiempo (min)	Evento
0	ZERO
0.1	G ON (Válvula en posición de inyección)
6.4	G OFF (Válvula en posición de carga)

## ANEXO C. CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO

Se realizó la calibración del cromatógrafo utilizando 9 cilindros de gas patrón con composición conocida (CRYOGAS) ubicadas en el grupo de investigación INTERFASE, laboratorio 305 sede UIS Guatiguará.

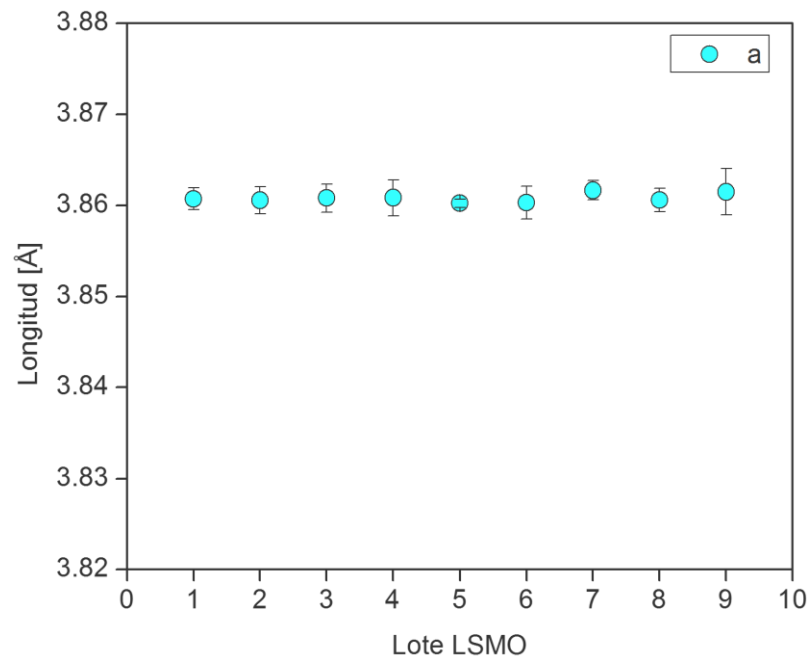
	Composición molar gases (%)						
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
<b>Bala 1</b>	75.21	11.77	3.24	2.2	3.26	3.24	1.08
<b>Bala 2</b>	48.22	10.5	13.42	10.12	10.47	5.18	2.09
<b>Bala 3</b>	25.91	10.23	19.4	17.33	14.51	9.66	2.96
<b>Bala 4</b>	7.47	70.74	7.16	5.26	7.37	-	2
<b>Bala 5</b>	-	80.03	-	-	-	19.97	-
<b>Bala 6</b>	-	92.95	-	-	-	-	7.05
<b>Bala 7</b>	3.21	96.79	-	-	-	-	-
<b>Bala 8</b>	-	99.99	-	-	-	-	-
<b>Bala 9</b>	-	-	99.99	-	-	-	-

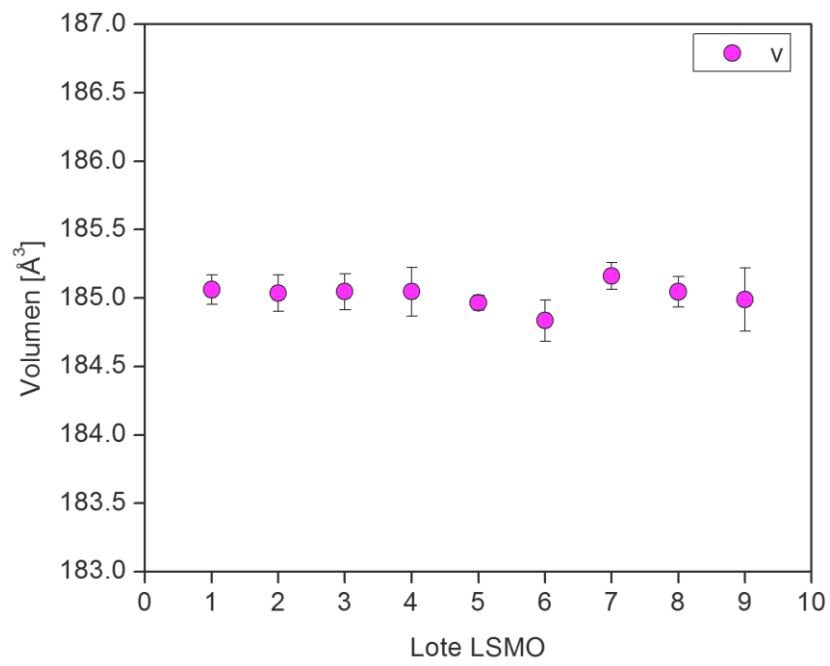
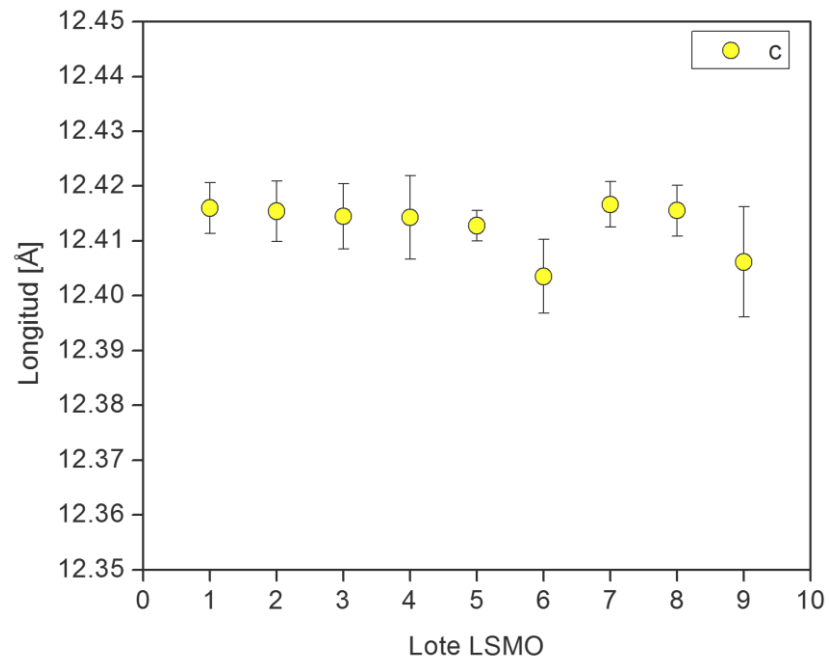




## ANEXO D. PARÁMETROS DE RED OBTENIDOS PARA EL MATERIAL LSMO

Las barras de error se multiplicaron 3 veces el valor de la desviación estándar.





## ANEXO E. DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA DE Ni EL SOPORTE DEL MATERIAL ANTES DE LA REACCIÓN

La distribución del diámetro de las partículas de Ni impregnado sobre el material LSMO o exsuelto sobre el material LSMO2 se realizó midiendo el diámetro de 100 partículas presentes en la imagen obtenida por SEM, los datos obtenidos se trataron en el programa Origin Pro 8 por el método de algoritmo de regresión de distancia ortogonal ajustado a una función lognormal tipo:

$$f(D) = \frac{A}{(2\pi)^{0.5}\sigma D} e^{-\frac{\ln(D/D_0)^2}{2\sigma^2}}$$

El diámetro promedio de partícula se halló con la ecuación:

$$D_p = D_0 e^{\frac{\sigma^2}{2}}$$

Donde  $D_0$  es el valor dado por Origin y el cual es equivalente a:

$$D_0 = e^\mu \rightarrow \text{Donde } \mu \text{ es el parámetro escala}$$

Y  $\sigma$  es el parámetro de forma.

Con ello se procede a hallar el intervalo de confianza para la media del tamaño de partícula ( $D_p$ ):

- Se halla la varianza= $\sigma^2$

$$\sigma^2 = (e^{\sigma^2} - 1) * e^{(2\mu + \sigma^2)}$$

- Se halla la desviación

$$\sqrt{\sigma^2}$$

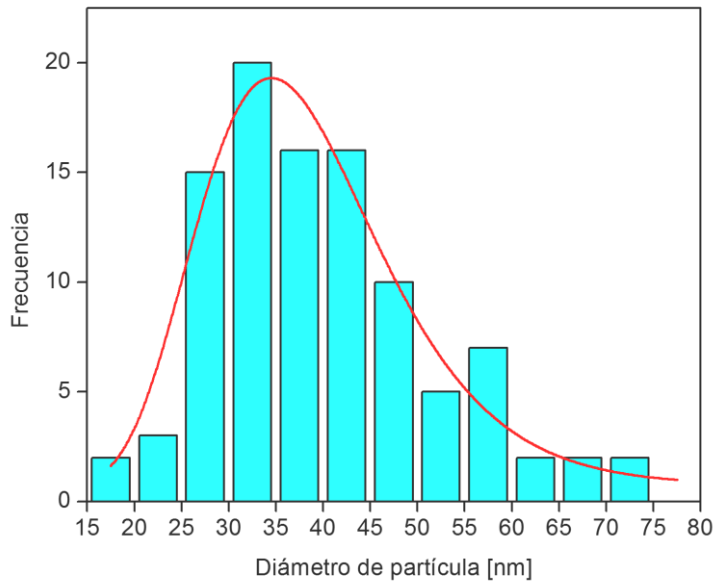
Después de obtener dichos valores se procede a hallar el intervalo de confianza con la siguiente fórmula:

$$D_p \pm z_{95\%} * \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

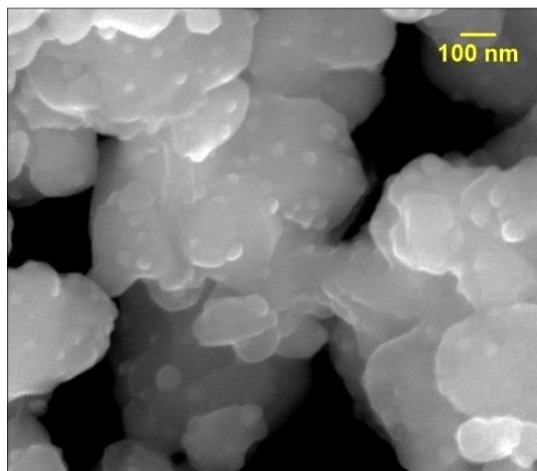
Donde:

Z= Es la función distribución normal estándar inversa de Excel.

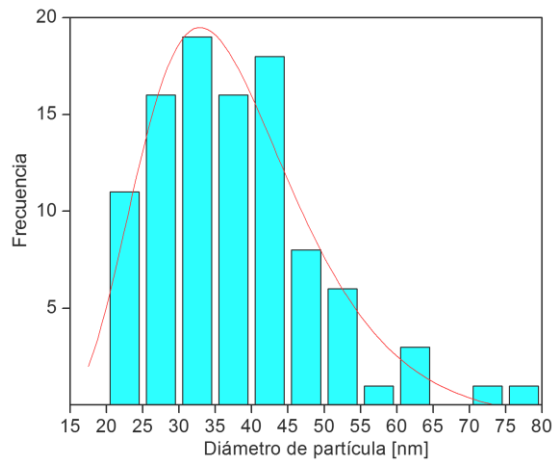
LSMO/Ni reducido a 850 °C y 8h



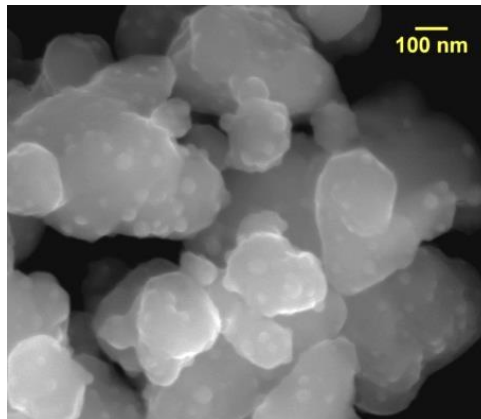
	Valor	Error estándar
<b>D<sub>0</sub></b>	37.2462	1.0107
<b>σ</b>	0.2750	0.0378
<b>A</b>	459.0195	79.5126
<b>D<sub>p</sub></b>	38.68	±2.13
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9981	



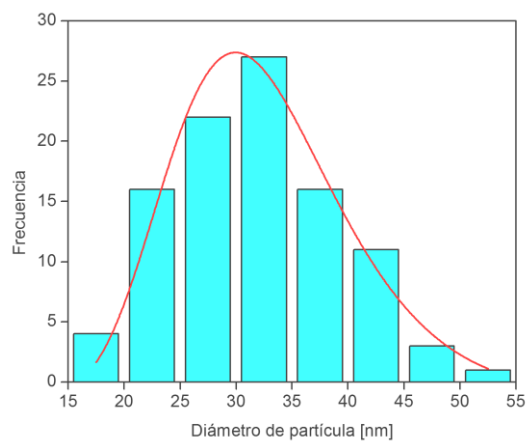
LSMO/Ni reducido a 850 °C y 4h



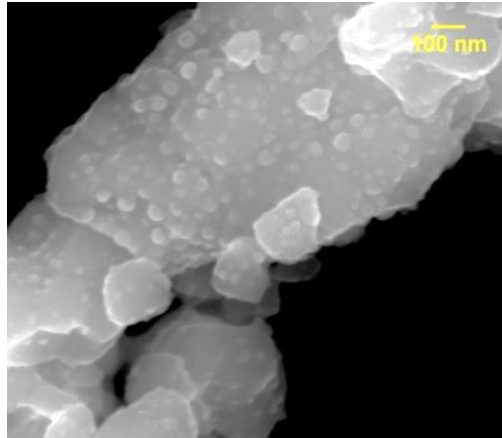
	Valor	Error estándar
<b>D<sub>0</sub></b>	36.3380	1.2639
<b>σ</b>	0.31615	0.0445
<b>A</b>	555.4392	56.2549
<b>D<sub>p</sub></b>	38.20	±2.43
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9156	



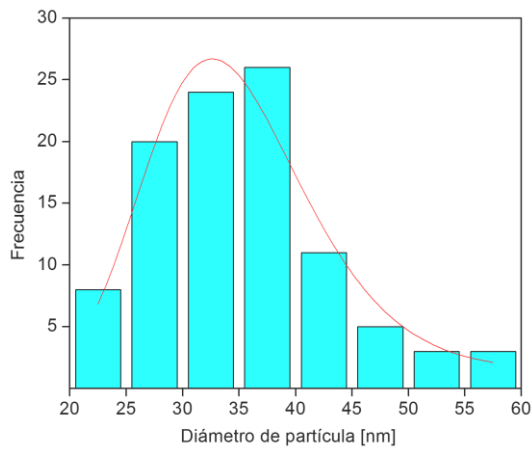
LSMO/Ni reducido a 750 °C y 8h



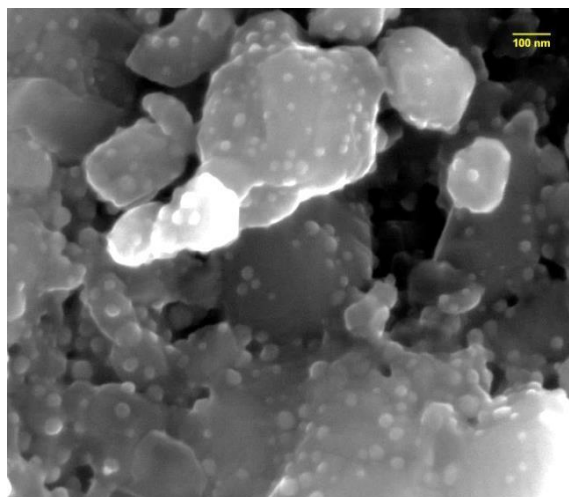
	Valor	Error estándar
<b>D<sub>0</sub></b>	31.8555	0.9181
<b>σ</b>	0.2484	0.0429
<b>A</b>	547.8052	140.9954
<b>D<sub>p</sub></b>	32.85	±1.62
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9961	



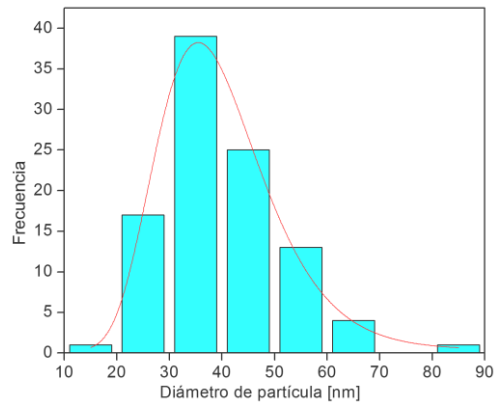
LSMO/Ni reducido a 800 °C y 4 h



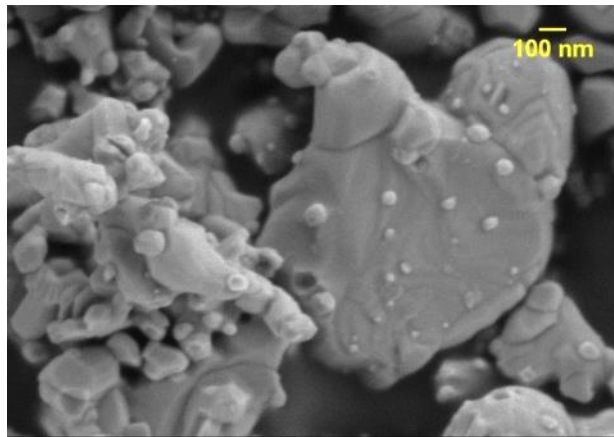
	Valor	Error estándar
$D_0$	34.0944	0.9246
$\sigma$	0.2114	0.0407
$A$	446.4868	60.8654
$D_p$	34.86	$\pm 1.46$
$R^2$	0.9049	



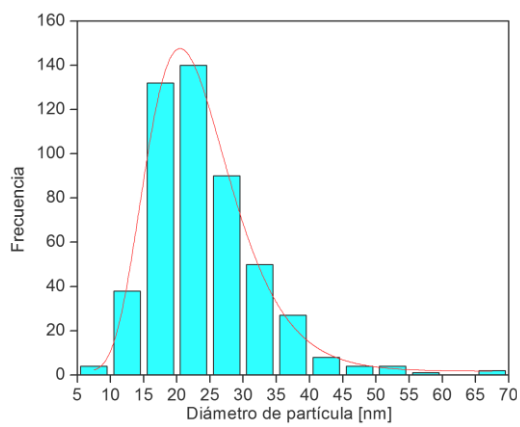
LSMO2/Ni exsuelto a 850 °C y 4h



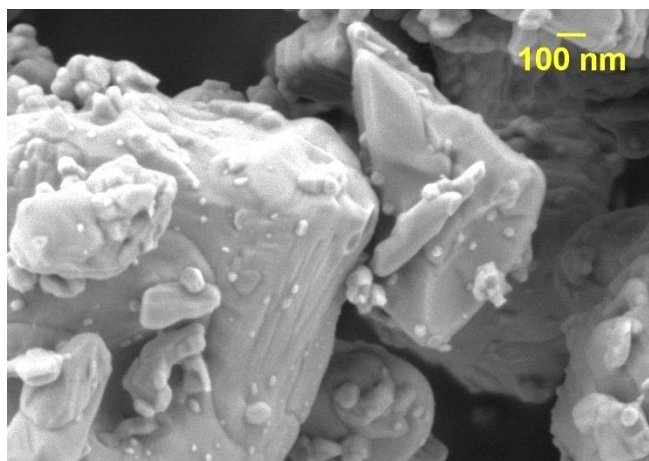
	Valor	Error estándar
$D_0$	38.3134	0.50762
$\sigma$	0.27723	0.01401
A	969.96826	39.86298
$D_p$	39.81	$\pm 2.21$
$R^2$	0.9890	



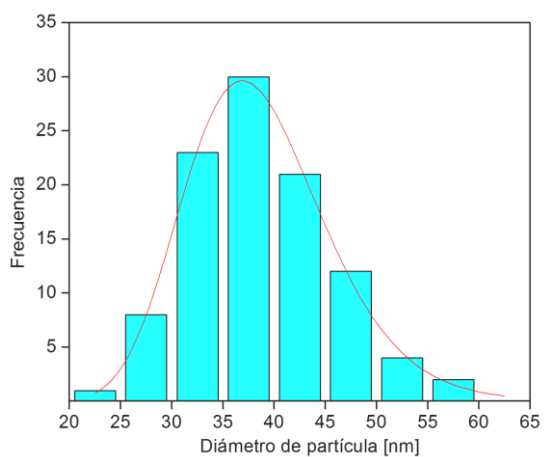
LSMO2/Ni exsuelto a 750 °C y 8 h



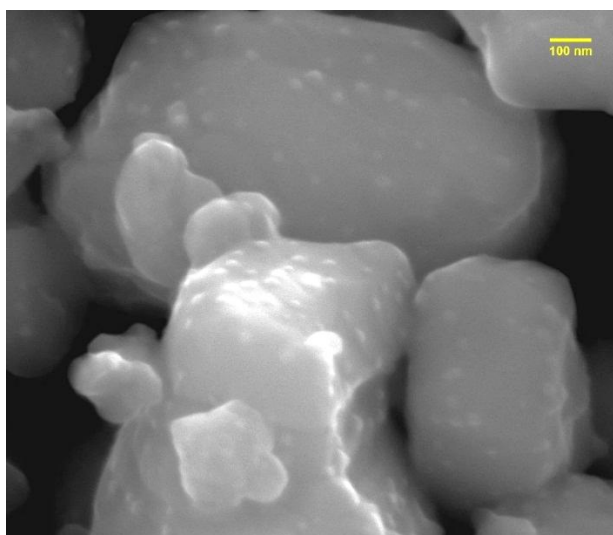
	Valor	Error estándar
$D_0$	22.47894	0.13607
$\sigma$	0.3052	0.00645
A	2394.6002	39.7007
$D_p$	23.55	$\pm 1.44$
$R^2$	0.9970	



LSMO2/Ni exsuelto a 850 °C y 8 h



	Valor	Error estándar
$D_0$	38.110	0.1608
$\sigma$	0.1809	0.0058
$A$	502.1656	11.4046
$D_p$	38.74	$\pm 1.38$
$R^2$	0.9961	



## ANEXO F. TABLAS DE ANÁLISIS ANOVA PARA LA COMPARACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE CH<sub>4</sub> A DISTINTAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Tabla ANOVA para la conversión de CH<sub>4</sub> en función del flujo

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.5067	2	0.2533	1.31	0.2979
Intra grupos	2.8912	15	0.1927		
Total (Corr)	3.3979	17			

Tabla ANOVA para la conversión de CH<sub>4</sub> a 850°C con 4 h de reducción con LSMO<sub>2</sub>/Ni

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.8258	16	0.0516	0.09	1.0000
Intra grupos	9.5611	17	0.5624		
Total (Corr)	10.387	33			

Tabla ANOVA para la conversión de CH<sub>4</sub> a 850°C con 8 h de reducción con LSMO<sub>2</sub>/Ni

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.3547	16	0.0222	0.10	1.0000
Intra grupos	3.6131	17	0.2125		
Total (Corr)	3.9679	33			

Tabla ANOVA para la comparación de la conversión promedio de CH<sub>4</sub> a 850°C entre 4 y 8 h de reducción con LSMO<sub>2</sub>/Ni

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.2709	1	0.2709	0.72	0.4855
Intra grupos	0.7526	2	0.3763		
Total (Corr)	1.0236	3			

Tabla ANOVA para la conversión de CH<sub>4</sub> a 850°C con 4 h de reducción con LSMO/Ni

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.1681	11	0.0152	0.27	0.9819
Intra grupos	0.6889	12	0.0574		
Total (Corr)	0.8570	23			

Tabla ANOVA para la conversión de CH<sub>4</sub> a 850°C con 8 h de reducción con LSMO/Ni

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.2496	11	0.0227	0.19	0.9950
Intra grupos	1.4232	12	0.1186		
Total (Corr)	1.6728	23			

Tabla ANOVA para la comparación de la conversión promedio de CH<sub>4</sub> a 850°C entre 4 y 8 h de reducción con LSMO/Ni

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.2104	1	0.2104	3.11	0.2198
Intra grupos	0.1353	2	0.0677		
Total (Corr)	0.3457	3			

## ANEXO G. SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE REFORMADO CON VAPOR DE METANO: CONDICIONES DE EQUILIBRIO

La simulación se realizó en el software ASPEN plus V10, en el que se introdujeron los flujos de entrada al sistema a un reactor de Gibbs, el cual se simuló a las diferentes temperaturas de operación. La conversión de CH<sub>4</sub> fue hallada con la ecuación 4.

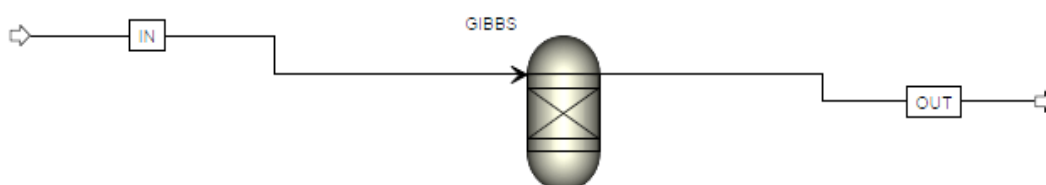


Tabla de propiedades para la reacción a 750°C

Propiedad	Unidades	Corriente	
		IN	OUT
Desde			GIBBS
Hacia		GIBBS	
Fase		Vapor	Vapor
Temperatura	°C	100	750
Presión	psia	13.7	13.7
<b>Flujos molares</b>			
Flujo molar total	mol/min	5.873E-3	7.1577E-3
CH <sub>4</sub>	mol/min	4.289E-3	3.6466E-3
N <sub>2</sub>	mol/min	9.41E-4	9.41E-4
H <sub>2</sub> O	mol/min	6.43E-4	4.4331E-7
CO <sub>2</sub>	mol/min	0	1.9536E-7
H <sub>2</sub>	mol/min	0	1.9272E-3
CO	mol/min	0	6.4217E-4

Fracciones molares			
CH <sub>4</sub>		0.7303	0.5094
N <sub>2</sub>		0.1602	0.1315
H <sub>2</sub> O		0.1095	6.1934E-5
CO <sub>2</sub>		0	2.7293E-5
H <sub>2</sub>		0	0.2693
CO		0	0.0897
<b>X</b>		0.1498	

Tabla de propiedades para la reacción a 800°C

Propiedad	Unidades	Corriente	
		IN	OUT
Desde			GIBBS
Hacia		GIBBS	
Fase		Vapor	Vapor
Temperatura	°C	100	800
Presión	psia	13.7	13.7
Flujos molares			
Flujo molar total	mol/min	5.873E-3	7.1586E-3
CH <sub>4</sub>	mol/min	4.289E-3	3.6461E-3
N <sub>2</sub>	mol/min	9.41E-4	9.41E-4
H <sub>2</sub> O	mol/min	6.43E-4	1.2929E-7
CO <sub>2</sub>	mol/min	0	4.7221E-8
H <sub>2</sub>	mol/min	0	1.9285E-3
CO	mol/min	0	6.4278E-4
Fracciones molares			
CH <sub>4</sub>		0.7303	0.5093
N <sub>2</sub>		0.1602	0.1315
H <sub>2</sub> O		0.1095	1.8061E-5
CO <sub>2</sub>		0	6.5963E-6

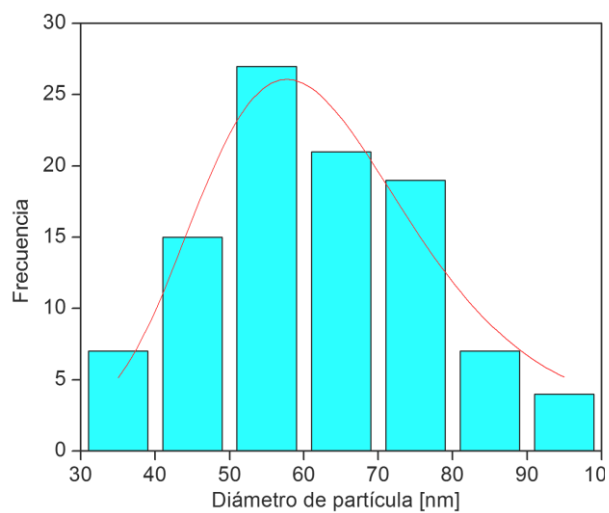
H <sub>2</sub>		0	0.2693
CO		0	0.0897
<b>X</b>		0.1499	

Tabla de propiedades para la reacción a 850 °C

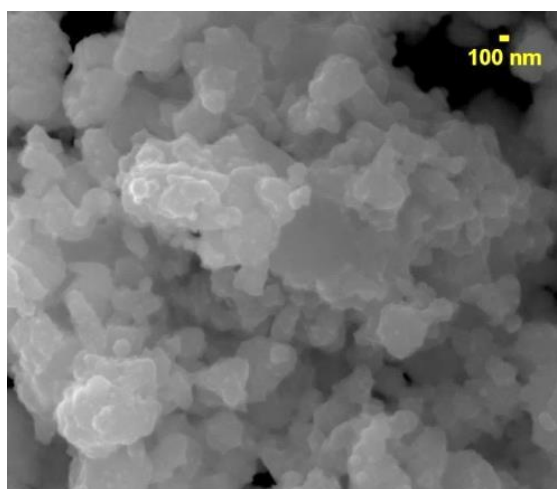
Propiedad	Unidades	Corriente	
		IN	OUT
Desde			GIBBS
Hacia		GIBBS	
Fase		Vapor	Vapor
Temperatura	°C	100	850
Presión	psia	13.7	13.7
<b>Flujos molares</b>			
Flujo molar total	mol/min	5.873E-3	7.1588E-3
CH <sub>4</sub>	mol/min	4.289E-3	3.6461E-3
N <sub>2</sub>	mol/min	9.41E-4	9.41E-4
H <sub>2</sub> O	mol/min	6.43E-4	4.1933E-8
CO <sub>2</sub>	mol/min	0	1.2935E-8
H <sub>2</sub>	mol/min	0	1.9288E-3
CO	mol/min	0	6.4293E-4
<b>Fracciones molares</b>			
CH <sub>4</sub>		0.7303	0.5093
N <sub>2</sub>		0.1602	0.1314
H <sub>2</sub> O		0.1095	5.8575E-6
CO <sub>2</sub>		0	1.8068E-6
H <sub>2</sub>		0	0.2694
CO		0	0.0898
<b>X</b>		0.1499	

## ANEXO H. DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA DE Ni EL SOPORTE DEL MATERIAL DESPUÉS DE LA REACCIÓN

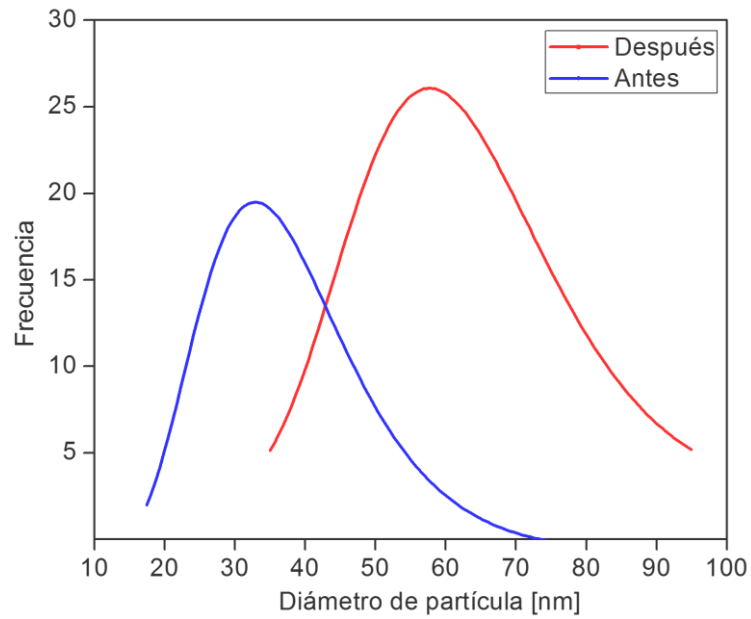
LSMO/Ni reducido a 850 °C y 4h luego de reacción a 850 °C



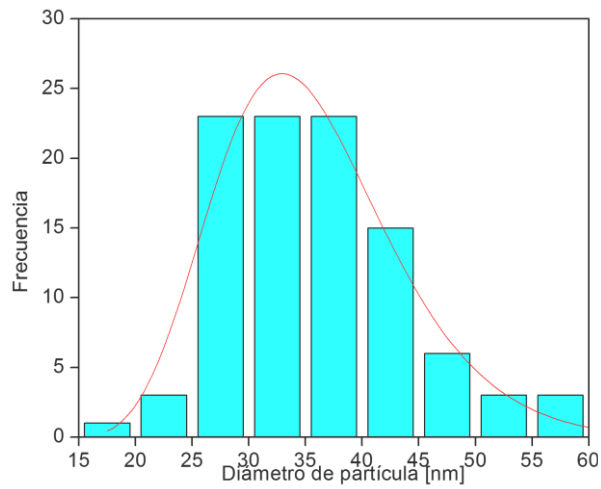
	Valor	Error estándar
$D_0$	61.1679	2.6127
$\sigma$	0.2412	0.0745
$A$	850.9751	194.7662
$D_p$	62.97	$\pm 3.02$
$R^2$	0.8646	



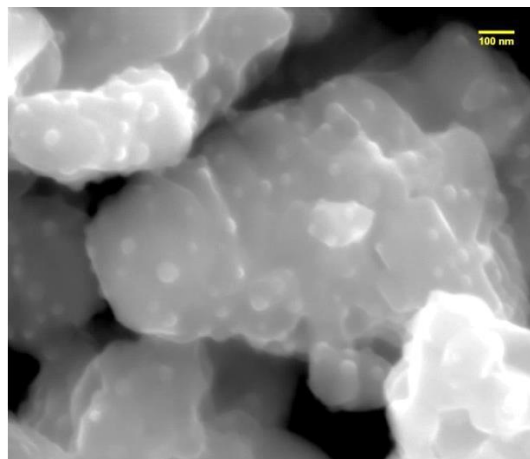
Comparación de la distribución antes y después de la reacción



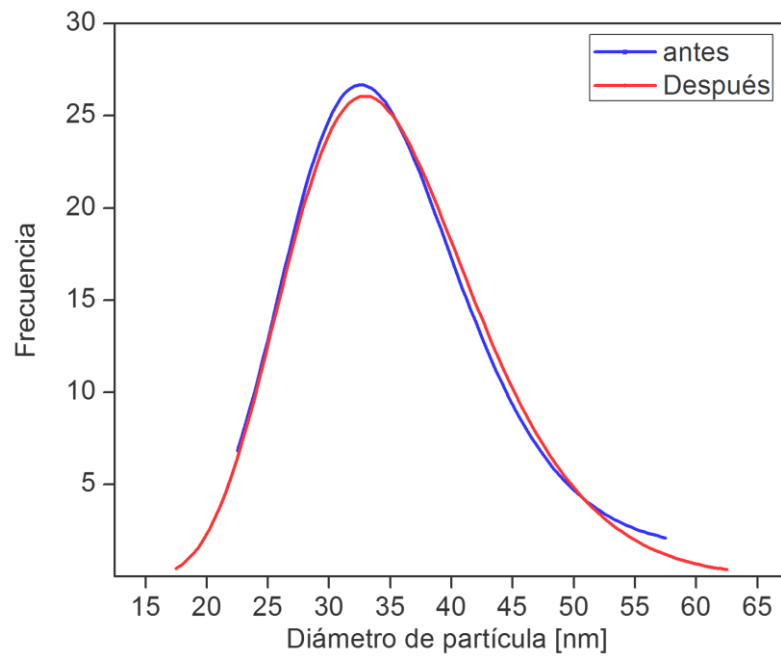
LSMO/Ni reducido a 800 °C y 4h luego de reacción a 800 °C



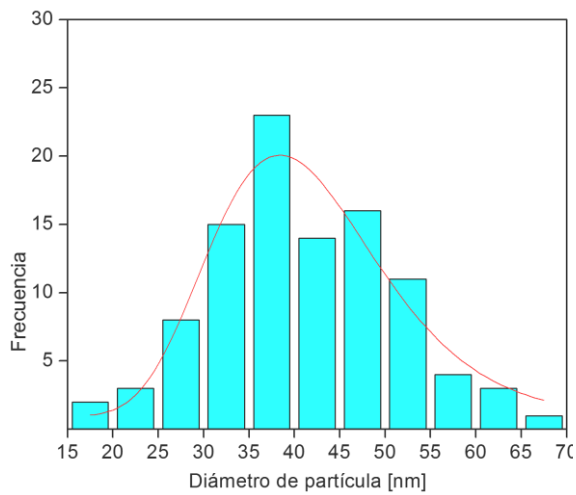
	Valor	Error estándar
<b>D<sub>0</sub></b>	34.7026	0.8120
<b>σ</b>	0.2290	0.0319
<b>A</b>	508.9332	49.5891
<b>D<sub>p</sub></b>	35.62	±1.62
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9264	



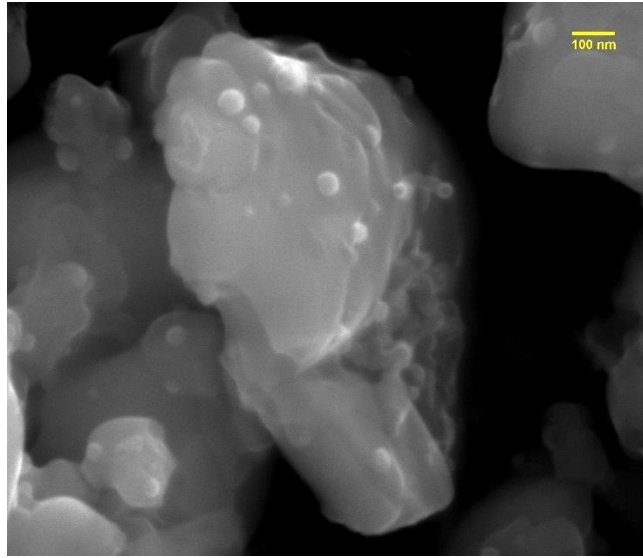
### Comparación de la distribución antes y después de la reacción



### LSMO2/Ni reducido a 850 °C y 4h luego de reacción a 850 °C

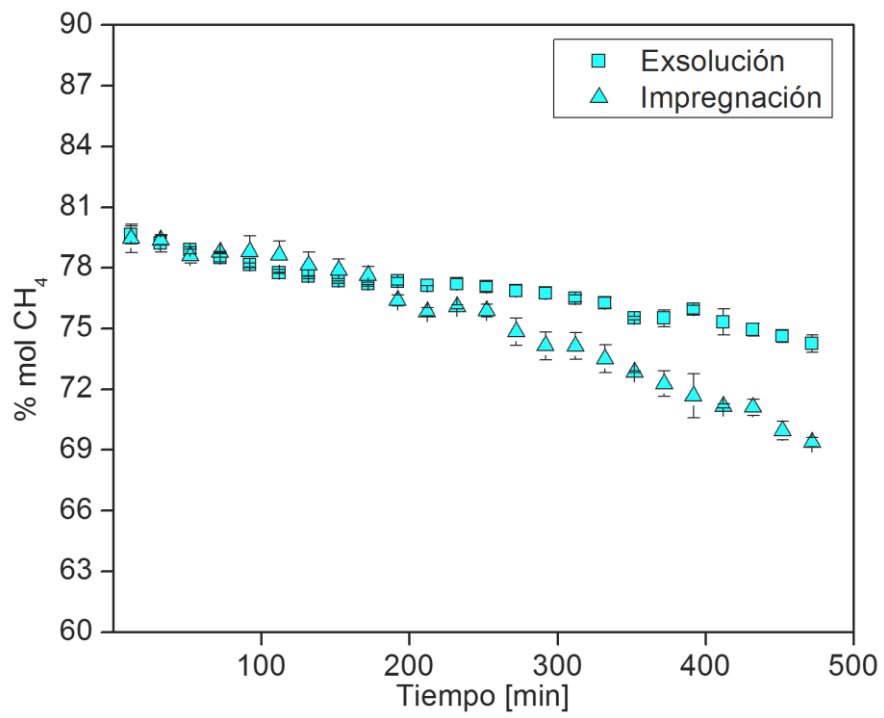


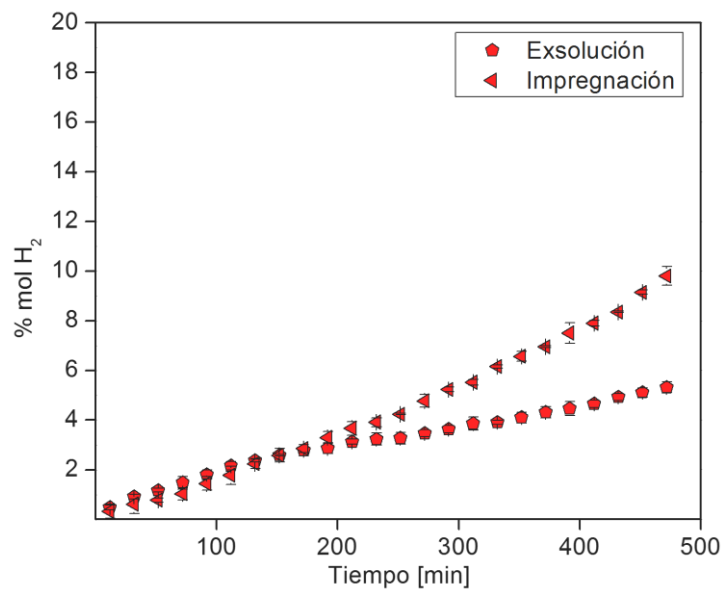
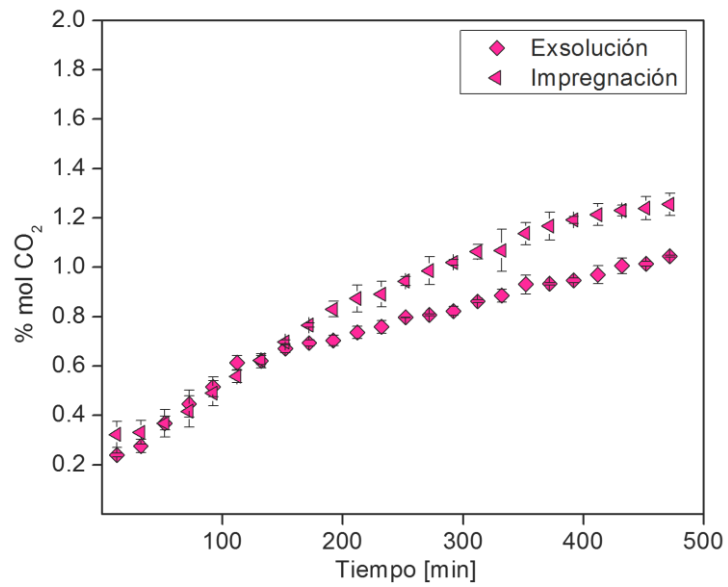
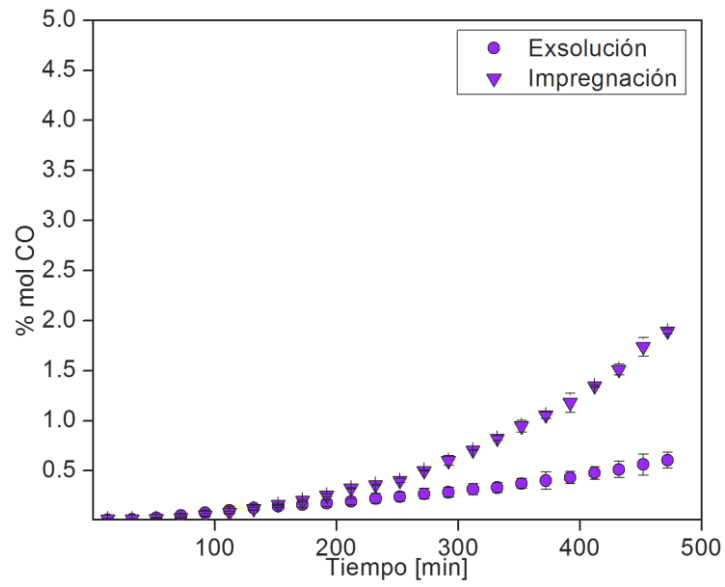
	Valor	Error estándar
<b>D<sub>0</sub></b>	40.6486	1.1672
<b>σ</b>	0.2389	0.03999
<b>A</b>	452.4645	55.3176
<b>D<sub>p</sub></b>	41.83	±1.99
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9264	



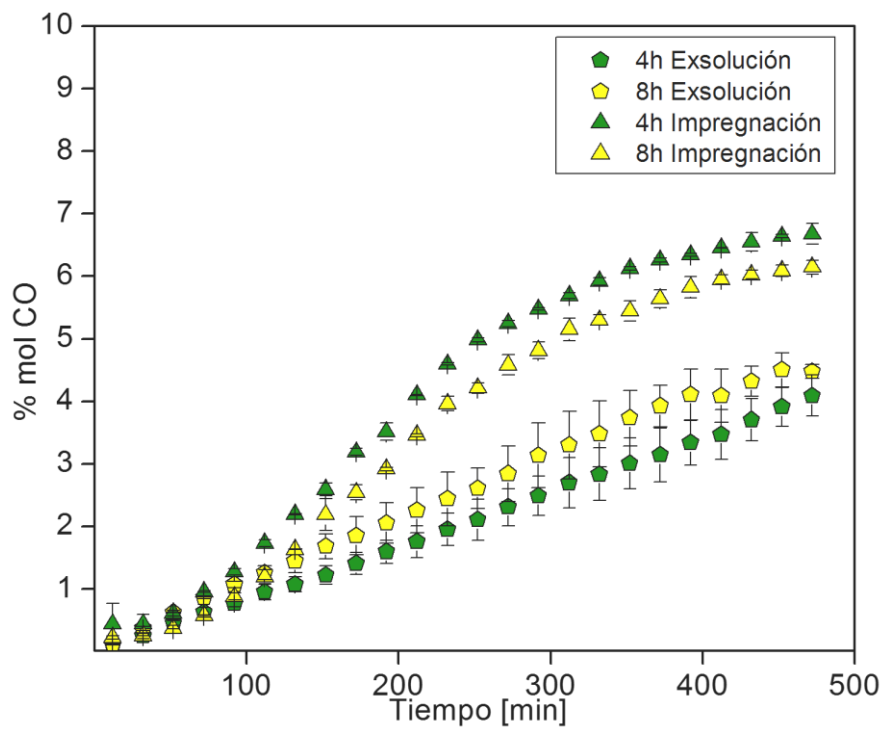
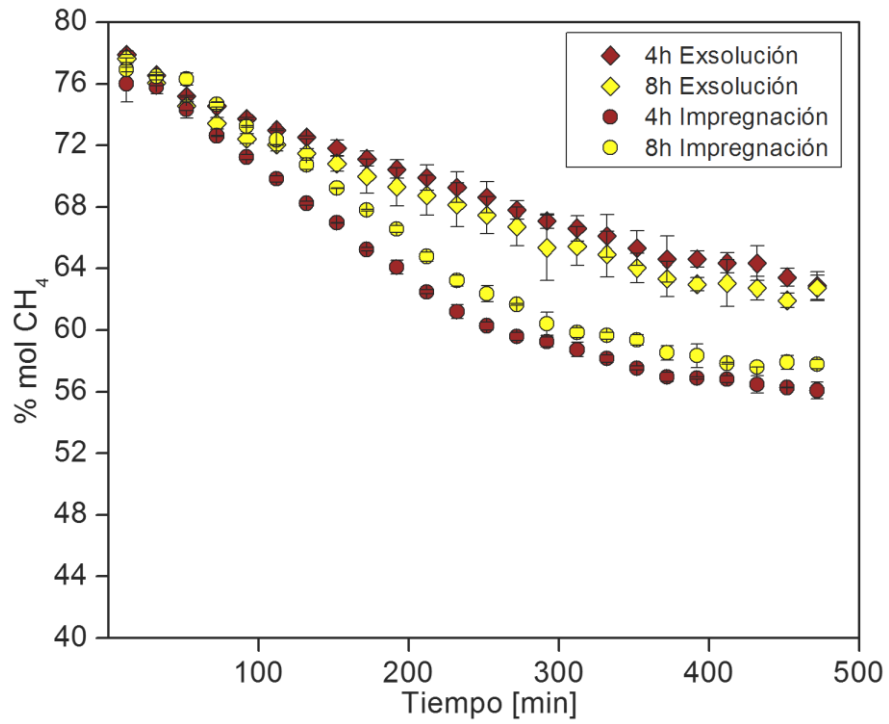
## ANEXO I. EVOLUCIÓN DE LAS COMPOSICIONES DE REACTIVOS Y PRODUCTOS EN EL TIEMPO DE REACCIÓN

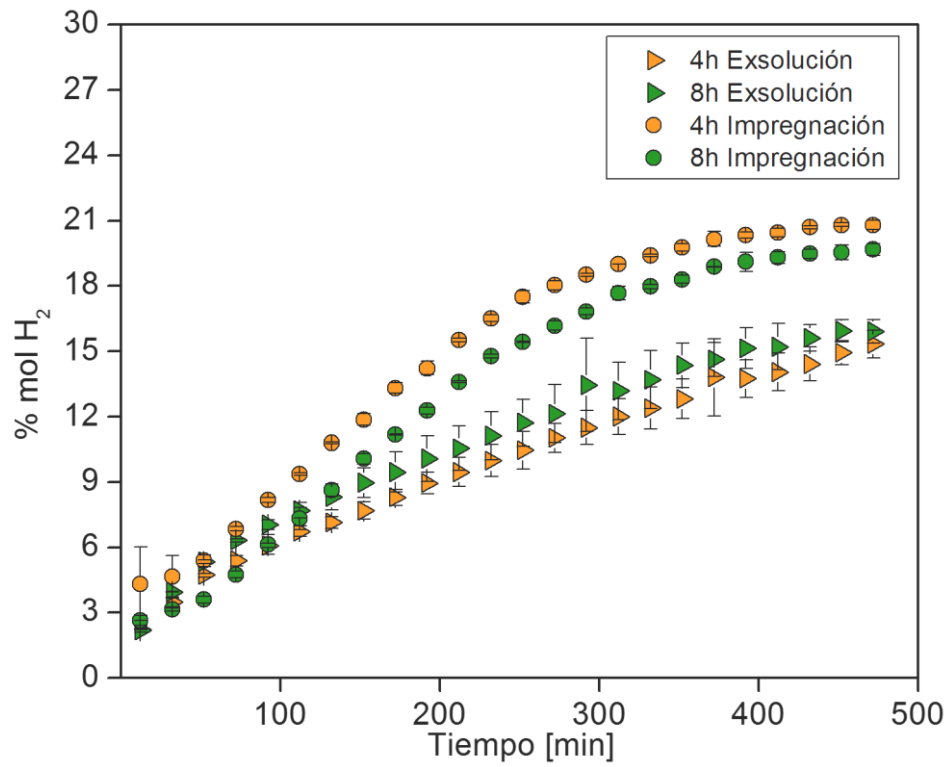
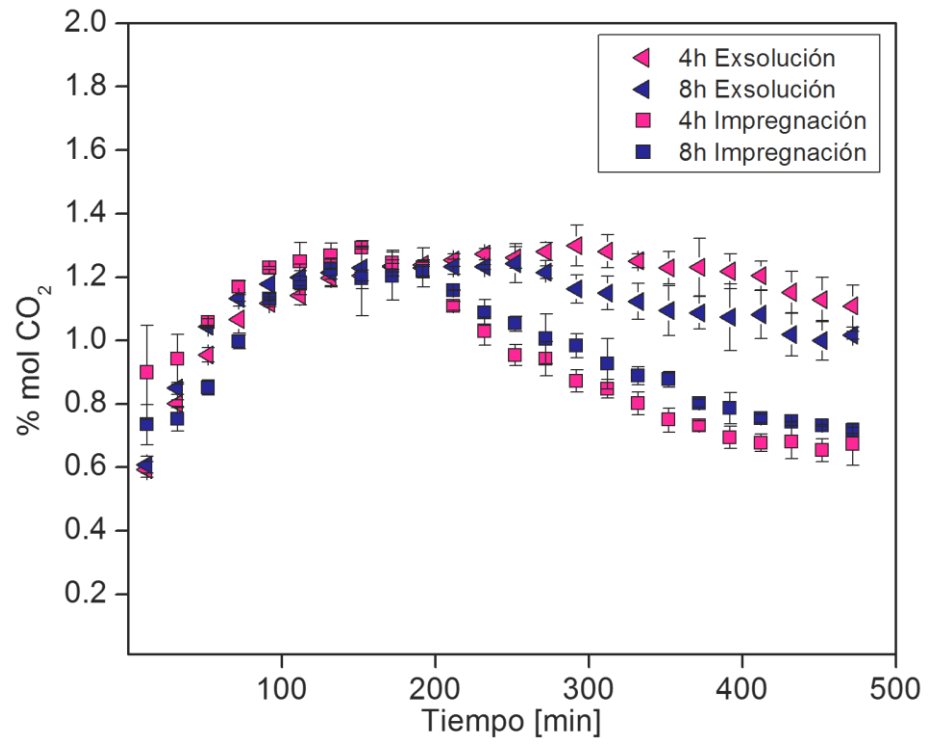
A continuación, se muestran las gráficas de composición en el tiempo para los materiales LSMO2/Ni (Exsolución) y LSMO/Ni (Impregnación) exsuelto a 750 °C





A continuación, se muestran las gráficas de composición en el tiempo para los materiales LSMO2/Ni (Exsolución) y LSMO/Ni (Impregnación) exsuelto a 800 °C





A continuación, se muestran las gráficas de composición en el tiempo para los materiales LSMO2/Ni (Exsolución) y LSMO/Ni (Impregnación) exsuelto a 850 °C

