

**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**

LAURA CAROLINA CÁRDENAS VELANDIA

MARIA MARGARITA VECINO MANTILLA



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACUTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN INTERFASE

BUCARAMANGA

2017

**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**

**LAURA CAROLINA CÁRDENAS VELANDIA
MARIA MARGARITA VECINO MANTILLA**

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

Directora:

María Paola Maradei García, Ph.D. En Química

Codirectores:

Gilles Henri Gauthier, Ph.D. En Fisicoquímica de materiales

Juan Sebastián Vecino Mantilla, M.Sc. En Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

A mis padres, Aurora y Carlos por su apoyo incondicional, por estar siempre ahí; sacrificando todo lo que fuera necesario para que yo saliera adelante. Aprendí de los mejores y por eso este logro también es suyo.

A mi tía Marina por amarme como a una hija y acompañarme en este largo camino que aún no termina.

A mis hermanos porque con ellos aprendí la virtud de la paciencia y la tolerancia, la sangre no define a una familia.

A mi familia y seres queridos que ya no me acompañan, pero cuyos recuerdos me dan fuerzas para seguir adelante.

A Yany, Martha e Iván mis amigos de vida.

A Weimar porque además de su paciencia y apoyo, me enseñó a reír en las peores circunstancias.

A todos mis maestros, quienes participaron en mi formación y cuyas enseñanzas me ayudaron a culminar con esta etapa de mi vida.

A mis compañeros de carrera, por todos los momentos divertidos y estresantes que vivimos juntos, algunos llegaron para quedarse.

A Margarita por ser parte de esta gran aventura, comenzamos juntas y terminamos juntas, la palabra rendirse nunca estuvo en nuestro diccionario.

“El pasado es un hecho, el futuro es un azar de probabilidades y el ahora es todo lo que tenemos, tómalo o déjalo”.

Laura Carolina Cárdenas Velandía.

A mi familia, por apoyarme en cada decisión difícil durante este intenso caminar hacia mi futuro.

A mis papás, por mostrarme cada día que las cosas se obtienen con esfuerzos y que ante cada caída la única solución es levantarse y seguir adelante, que de los problemas siempre hay que aprender y que siempre contar hasta diez y mirar desde otro ángulo ayuda a encontrar la solución.

A mis hermanos Camilo y Sebas, por tenerme paciencia, ser mi ejemplo cada uno con su muy diferentes maneras de ver la vida y enseñarme a ser ambiciosa con mis sueños.

A mis hermanas Silvia y Lucía, por ser mis compañeras, por trasnochar conmigo, por tener siempre una historia que contarme y por oír mis historias, aunque ninguna entendiera de qué trataba mi carrera siempre prestaron su tiempo y sus oídos para oírlos.

A mis demás familiares, por aguantar y entender mis “desplantes” en muchos momentos de sus vidas por tener que dedicar esas horas al estudio.

A mis amigas de toda la vida Ana y Camila, por contagiarme de su alegría.

A mis compañeros de carrera, quienes emprendieron conmigo este caminar hacia la ingeniería química y me enseñaron tantas cosas, muchos de ustedes se convirtieron en amigos con los que sé que siempre podré confiar.

A mis profesores, por transmitir su conocimiento para mi formación. Profe Paola y profe Gilles, a ustedes los consideraré siempre como mis “padres” en ingeniería química, así como nosotras siempre seremos sus “niñas”.

A Caro por supuesto, mi compañera de carrera, mi cómplice en esta locura, porque juntas reímos, lloramos, gritamos, nos estresamos, discutimos y vivimos todas las emociones que estudiar apasionadamente puede generar. Una amiga para toda la vida.

“Después de escalar una montaña muy alta, te darás cuenta que aún quedan muchas montañas por escalar”- Mandela

María Margarita Vecino Mantilla

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirnos recorrer este camino y aprender de cada vivencia para ser mejores seres humanos.

A la profesora María Paola Maradei por confiar en nosotras y darnos la oportunidad de desarrollar este proyecto, por su guía, consejos y enseñanzas.

Al profesor Gilles Gauthier por escogernos y confiar en nuestras habilidades, por su acompañamiento y orientación.

A nuestro codirector Sebastián Vecino, por formarnos como investigadoras, acompañarnos y orientarnos en este arduo trabajo, incluso desde la distancia. Por ser más que un codirector y dirigirnos como un padre, será siempre nuestro “papito”.

Al grupo de investigación INTERFASE por recibirnos y prestarnos sus instalaciones para llevar a cabo este proyecto.

A las “chicas interfase” por su carisma, apoyo y voz de aliento. Su experiencia nos ayudó a trazar nuestro camino.

Al Laboratorio de Rayos X del parque tecnológico Guatiguará, por su colaboración con las mediciones de las muestras sintetizadas en este trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander, por permitirnos el inicio y culminación de este sueño llamado ingeniería química.

Caro y Marga

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	16
2. METODOLOGÍA	22
2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	22
2.2. REDUCCIÓN DEL LSMNiO	24
2.2.1. Reducción del material	24
2.2.2. Validación de resultados de reducción	25
2.3. UNIDAD PILOTO A ESCALA LABORATORIO	25
2.4. REDUCCIÓN-REACCIÓN	27
2.4.1. Régimen cinético	28
2.4.2. Carga del reactor	28
2.4.3. Proceso de montaje y puesta en marcha	29
2.4.4. Variables de estudio	30
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	31
3.2. REDUCCIÓN DEL MATERIAL	32
3.3. REDUCCIÓN-REACCIÓN	36
3.3.1. Régimen cinético	36
3.3.2. Velocidad de estabilización de la reacción	37
3.3.3. Selectividades hacia CO y CO ₂ de la reacción	39
3.3.4. Conversión y rendimiento	40
4. CONCLUSIONES	42
5. RECOMENDACIONES	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama del funcionamiento de una celda SOFC.	18
Figura 2. Impregnación vs exsolución.	21
Figura 3. Esquema general de la metodología de trabajo.	22
Figura 4. Síntesis de LSMNiO utilizando el método sol-gel de Pechini.	23
Figura 5. Esquema unidad a escala laboratorio de reformado con vapor.	26
Figura 6. Esquema del lecho fijo.	29
Figura 7. Análisis DRX de la mezcla final de la fase LSMNiO.	31
Figura 8. Difractogramas de RX de los materiales reducidos a 750 °C y 16 h preparados en UIS/Guatiguará (H.P–Lab 305 y H.G–Lab 306) y en el ITQ/UPV (Vecino–UPV).	33
Figura 9. Imagen FESEM de una muestra de polvo reducido a 750 °C por 16 h.	35
Figura 10. Variación de la conversión molar vs tiempo de reacción para diferentes flujos a un W/F de 0,486 g·min/mol, temperatura de reacción de 850 °C y con un material reducido in situ a 850 °C-16 h.	37
Figura 11. Conversión molar de CH ₄ vs tiempo de reacción a diferentes temperaturas de operación y condiciones de reducción estudiadas.	38
Figura 12. Selectividad hacia CO y CO ₂ para la reacción de reformado con vapor a 850 °C usando materiales reducidos in situ a 850 °C y tiempos de reducción de 16, 24 y 48 h.	40
Figura 13. Composición molar de H ₂ vs tiempo de reacción a 850 °C.	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de operación del sistema reducción-reacción	28
Tabla 2. Comparación de los parámetros de red de la fase obtenida.	32
Tabla 3. Parámetros de red de los materiales exsueitos a 750 °C y 16 h preparados en UIS/Guatiguará (H.P–Lab 305) y ITQ/UPV (Vecino–UPV).	34
Tabla 4. Comparación de los parámetros de red de las fases obtenidas; LSMO y Ni, con respecto a la estructura inicial LSMNiO.	36

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Cálculos de las cantidades estequiométricas utilizadas para la síntesis del material LSMNiO por el método sol gel citrato nitrato	53
ANEXO B. Programa cromatografía.....	56
ANEXO C. Comparación estadística de los parámetros de red obtenidos durante las síntesis.....	57
ANEXO D. Resultados de DRX para las reducciones del material	58
ANEXO E. Composición de los productos CO, CO ₂ y H ₂ en las reacciones a diferentes tiempos de reducción	62
ANEXO F. Análisis estadístico con el programa Statgraphics para los resultados de conversión de CH ₄ y las composiciones de los productos de la reacción de reformado CO, H ₂ y CO ₂ para las reacciones a 850 °C	66
ANEXO G. Cálculo del rendimiento másico de H ₂	78

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG	Análisis Termogravimétrico.
DRX	Difracción de Rayos X.
F	Flujo molar de entrada de reactivos.
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy.
HID	Helium Ionization Detector.
H.G-Lab 306	Horno Tubular Grande Laboratorio 306
H.P-Lab 305	Horno de la unidad Piloto Laboratorio 305
ITQ	Instituto de Tecnología Química.
LSMNiO	$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$.
LSMO	LaSrMnO_4 .
MIEC	Mixed Ionic and Electronic Conductors.
Ni-YSZ	Níquel- Zirconia Estabilizada con Itria.
PPH	Velocidad espacial.
RP	Ruddlesden-Popper.
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell.
S/C	Relación vapor/metano.
TCD	Termal Conductivity Detector.
TEM	Transmission Electron Microscopy.
W	Peso de catalizador.
WGS	Water Gas Shift.

RESUMEN

TITULO: 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*.

AUTORES: CARDENAS VELANDIA, Laura Carolina^{1**}; VECINO MANTILLA, Maria Margarita^{**}.

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

DESCRIPCIÓN:

En estudios recientes del grupo de investigación INTERFASE sobre diversas familias de compuestos de estructura tipo Ruddlesden-Popper, que resultaron prometedores para su uso como electrodos en celdas tipo SOFC, se destaca la fase $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ debido a que presenta un comportamiento particular en ambiente reductor. Por lo anterior se decide estudiar la actividad catalítica del material durante la reacción de reformado de metano con vapor, con el fin de ser usado como ánodo para la producción *in situ* de H_2 en este tipo de celdas. Para ello se realizó la síntesis del material utilizando el método sol-gel. Posteriormente, se procedió al estudio de la exsolución del Ni en ambiente reductor a diferentes condiciones de temperatura (750, 800 y 850°C) y tiempo (16, 24 y 48h). Finalmente, se realizó la evaluación catalítica, usando un sistema de reducción-reacción *in situ*, con una mezcla molar de 82% de CH_4 , 18% de N_2 y baja concentración de agua, en donde se tomaron datos de composición de productos durante 8h con intervalos de 20min. Los resultados obtenidos para el estudio de la exsolución, mostraron la formación de dos fases correspondientes a la estructura LaSrMnO_4 y Ni metálico precipitado homogéneamente en la superficie, a las mínimas condiciones de reducción estudiadas (750°C, 16h). Con respecto a la evaluación catalítica se encontró que solo a 850°C la reacción fue estable, obteniendo una selectividad hacia la producción de CO, con una conversión promedio de CH_4 de 14,8%mol y un rendimiento experimental de H_2 del 19,55%p. Por lo tanto, el material se posiciona como un buen candidato para su aplicación como ánodo en celdas SOFC.

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

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

ABSTRACT

TITLE: CATALYTIC STUDY OF THE EXSOLUTION IN-SITU OF Ni IN THE MATERIAL $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ DURING STEAM METHANE REFORMING WITH LOW WATER CONCENTRATION.

AUTHORS: CARDENAS VELANDIA, Laura Carolina^{2**}; VECINO MANTILLA, Maria Margarita^{**}.

KEYWORDS: SOFC, anode, exsolution, catalytic activity, hydrogen, steam reforming.

DESCRIPTION:

Recent studies in INTERFASE group about different family composites with Ruddlesden-Popper structure have resulted as promising options as electrodes for SOFC cells. It stands out the structure $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ due to his behavior in conditions of reducing atmosphere. In view of the foregoing, it was evaluated the catalytic activity of this material during the steam methane reforming (SMR) reaction, to use it for the production in-situ of H_2 in this kind of cells. The material was synthesized by the sol-gel method of Pechini, subsequently, it was subjected in reducing atmosphere at different condition of temperature (750, 800 and 850 °C) and time (16, 24 and 48 h) to study the Ni exsolution. Finally, the catalytic behavior of the material was evaluated by a system of reduction-reaction in-situ with a mixture of 82%mol CH_4 , 18%mol N_2 and low water concentration, measuring products concentration during 8 h with sampling every 20 min. The results of the exsolution study showed the formation of two phases, corresponding to LaSrMnO_4 structure and the homogeneously precipitation of metallic Ni on the surface, at minimum operating conditions studied (750 °C - 16 h). In relation to catalytic behavior study, the reaction was stable at 850 °C, with a majority selectivity to CO production, 14,8%mol of CH_4 conversion and 19,55%wt yield of H_2 . Therefore, the material is positioned like a possible option for his application as anode in SOFC cells.

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

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

1. INTRODUCCIÓN

El consumo energético de las naciones está estrechamente ligado con su desarrollo socioeconómico y crecimiento demográfico; se proyecta que para el año 2050 el incremento poblacional a escala mundial esté cerca de los 10 mil millones de personas [1]. En este sentido, es de esperarse un aumento proporcional en la demanda energética y el consumo de recursos naturales.

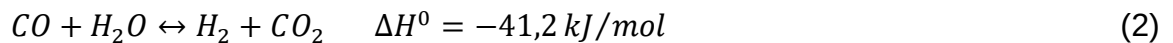
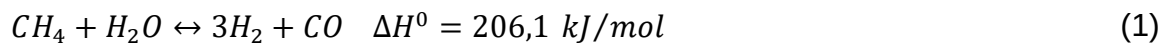
Para el año 2015 la matriz energética mundial se configuró de la siguiente manera: petróleo (32,9%), carbón (29,2%), gas natural (23,8%), energía hidroeléctrica (6,8%), nuclear (4,4%) y fuentes renovables (2,8%) [2], apreciándose aún hoy, una fuerte dependencia de las fuentes de energía no renovables. Es por esta razón que en los últimos años la comunidad científica ha dedicado gran parte de sus investigaciones a la búsqueda e implementación de una producción energética más limpia y sostenible. Este interés se ha visto respaldado por el tratado de París 2016, donde el acuerdo común entre 195 naciones es invertir y promover el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero (especialmente de dióxido de carbono, CO₂), para evitar el aumento de la temperatura de la tierra.

Para el caso específico de Colombia, las emisiones de CO₂ procedentes de la producción de energía y transporte equivalen al 23%, las cuales se compromete a disminuir en un 20% para el año 2030 acogiendo estrategias que permitan la implementación de una canasta energética más limpia [3].

Considerando lo anterior, se pueden destacar las celdas de combustible como dispositivos de conversión energética alternativos y viables para la generación limpia de electricidad. Dentro de ellas sobresalen específicamente las de tipo óxido sólido o SOFC (por sus siglas en inglés *Solid Oxide Fuel Cells*) gracias a su alta eficiencia (80–85% trabajando en cogeneración de electricidad y calor), bajas

emisiones contaminantes, flexibilidad en el combustible (hidrógeno, gas natural, metano y otros hidrocarburos), su modularidad, entre otras características [4–6].

Teniendo en cuenta que el hidrógeno (H_2), no es una fuente de energía primaria, sino un vector energético pues requiere de un mecanismo adicional para su producción, se propone al gas natural, debido a su alto contenido en metano ($CH_4 \sim 82\%$), como un buen candidato para su generación mediante el reformado con vapor. Éste es un método comercial basado en una reacción endotérmica que involucra la conversión de los hidrocarburos y agua en H_2 y CO (para el caso del metano como se muestra en la Ecuación (1), en ocasiones acompañada por la reacción exotérmica de *Water Gas Shift* (WGS, Ecuación (2) [7,8].

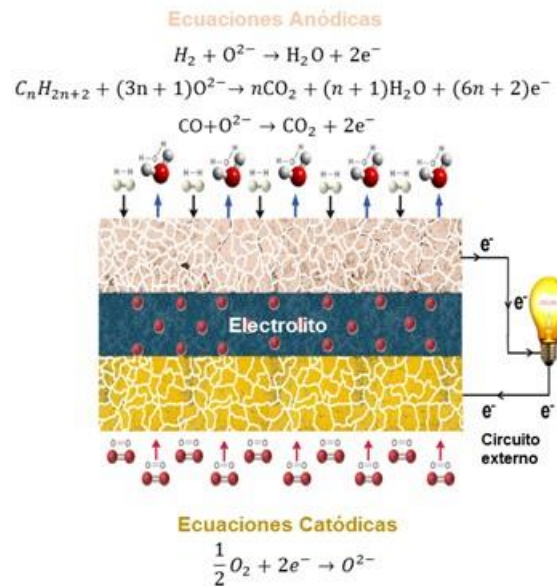


Convencionalmente, el proceso de reformado de metano con vapor para la obtención de hidrógeno se lleva a cabo en una unidad externa a la celda. No obstante, esta configuración requiere de espacios complementarios de producción y a su vez, tener una logística segura y reglamentada de transporte; condiciones que pueden llevar a un incremento considerable en los costos de operación [9,10]. Por esta razón y en miras a disminuir o en lo posible evitar las emisiones contaminantes de CO_2 a un precio favorable, la producción *in situ* de hidrógeno en la celda surge como una opción prometedora [11].

Para la producción de energía, las celdas de combustible SOFC cuentan con tres partes principales; un cátodo y un ánodo porosos intercalados por un electrolito denso. El cátodo funciona como un electrocatalizador encargado de la reducción del oxígeno presente en el aire alimentado a iones óxido (O^{2-}); quienes a su vez se difunden a través del electrolito hacia el ánodo. Allí, el combustible es oxidado y los electrones liberados fluyen a través de un conector externo para la producción de

electricidad y posteriormente, continuar hacia el cátodo para completar el circuito [12]; el procedimiento descrito se ilustra en Figura 1.

Figura 1. Diagrama del funcionamiento de una celda SOFC. Modificado de [12]



Para llevar a cabo las funciones mencionadas, los componentes de una celda SOFC también deben cumplir con ciertas características específicas. En primer lugar, el electrolito debe ser un conductor iónico, aislante electrónico y, además, poseer una compacidad cercana al 100%. Por otro lado, para el ánodo se recomienda una alta conductividad iónica y electrónica, buena capacidad electrocatalítica para oxidar el combustible, igualmente debe ser poroso de forma que permita el flujo del gas hacia los sitios activos y tener una excelente resistencia al envenenamiento causado por la presencia de impurezas en el mismo. En el caso del cátodo, éste debe poseer propiedades similares a las del ánodo y promover la reducción del oxígeno [13].

Asimismo, los materiales de cada componente deben ser químicamente inertes entre sí, con el fin de evitar la formación de fases secundarias en las zonas interfaciales que podrían causar caídas óhmicas. Su microestructura debe

permanecer estable durante el tiempo de vida útil de la celda, se requiere de un coeficiente de expansión térmico similar para minimizar roturas o separación debido a la fatiga mecánica y en lo posible poseer costos bajos de fabricación [13].

De estos componentes, el ánodo es quien cumple el papel fundamental para la producción *in situ* de hidrógeno en la celda. Actualmente, los materiales más utilizados son los cermets (una mezcla de cerámico y metal), de los cuales se destaca el convencional níquel-zirconia estabilizada con itria (Ni-YSZ), quien posee una excelente actividad catalítica para la oxidación del combustible y buena conducción iónica y eléctrica (250-900 S/cm en un rango de 800-1000 °C)[14]. A pesar de esto, también presenta ciertas desventajas como: envenenamiento por sulfuros, formación de depósitos de carbón, aglomeración de partículas de níquel a altas temperaturas de operación (sinterización) y baja estabilidad oxidante, lo cual ocasiona cambios en el volumen del material durante los ciclos redox [5]. Por esta razón es de crucial importancia el desarrollo de nuevos materiales de ánodo que suplan las falencias de los actualmente empleados.

Recientemente, los materiales tipo MIEC (*Mixed Ionic and Electronic Conductors*) han despertado gran interés como materiales de electrodo. De este grupo, sobresalen las fases de tipo Ruddlesden-Popper (RP), descritas por la fórmula $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$; en donde A es un lantánido o alcalino térreo, 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.

Este tipo de estructuras han sido ampliamente estudiadas por varios autores, quienes reportaron características interesantes afines con su posible uso como electrodos en celdas SOFC. En las estructuras tipo Ruddlesden-Popper se destaca su alta actividad electrocatalítica, compatibilidad química con los electrolitos tradicionales ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$), estabilidad estructural y termodinámica en un amplio rango de temperaturas de trabajo (600-1000 °C) y presión parcial de oxígeno

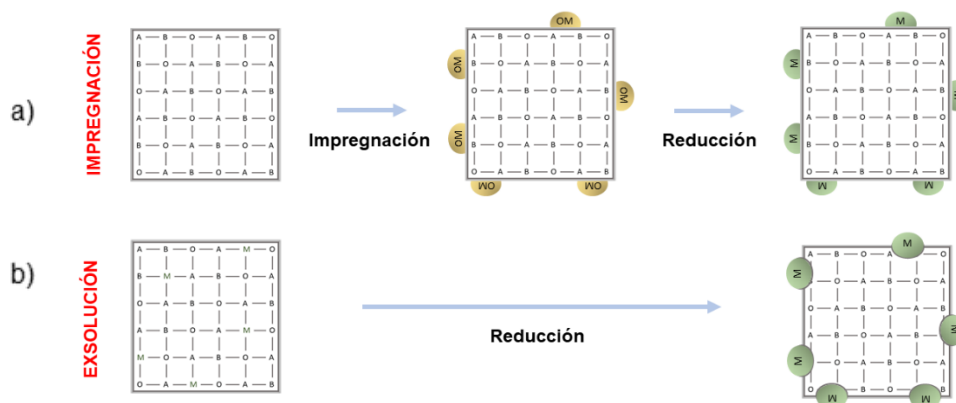
(1×10^{-5} atm), además de presentar una posible resistencia hacia los sulfuros y los depósitos de coque [4,5,15,16].

En el desarrollo de materiales tipo MIEC por el lado anódico, las investigaciones recientes han demostrado que las características electroquímicas de los electrodos pueden mejorarse con la adición de nanopartículas metálicas tales como Pd, Ru, Co y Ni [17]. Sin embargo, su rendimiento depende de la uniformidad y la morfología del metal en el material, además de considerar que si el catalizador reacciona con el cerámico esto puede afectar negativamente su evolución en la celda [18].

Tradicionalmente para adicionar estos nanocatalizadores, es empleado el método de impregnación que consiste en la adición de partículas metálicas sobre los granos de cerámico (Figura 2-a). No obstante, este método es riesgoso en el uso de las celdas ya que no se puede garantizar una distribución homogénea del metal, requiere de múltiples etapas para su depósito y el uso de precursores costosos. Además, puede presentar aglomeración de las partículas metálicas así como el engrosamiento de las mismas al someterse a altas temperaturas en el proceso de fabricación de la celda [19]. Por tanto, en la actualidad y de manera innovadora se propone el método de exsolución como una nueva alternativa para disponer de las partículas metálicas en el material de ánodo.

La exsolución consiste en el crecimiento *in situ* de las nanopartículas metálicas en la cerámica (Figura 2-b). En este método, el elemento activo catalítico se incorpora en el material durante su proceso de síntesis. Posteriormente, es sometido a condiciones de operación en una atmósfera reductora para lograr que las nanopartículas del metal precipiten o “exsuelvan” de manera homogénea en la superficie de los granos de óxido. Este mecanismo garantiza la compatibilidad del catalizador con el cerámico y un menor costo en términos energéticos y de tiempo de preparación [18].

Figura 2 Impregnación vs exsolución. Modificado de [20] material suplementario.



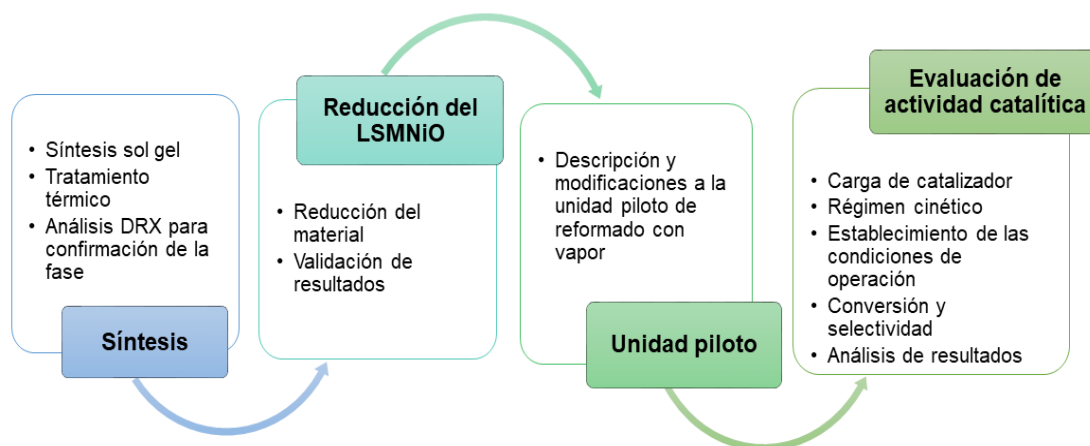
En estudios recientes en el grupo de investigación INTERFASE sobre diversas familias de compuestos de estructura Ruddlesden-Popper, que resultaron prometedores para ser utilizados como electrodos (ya sea como ánodo o cátodo), se resalta el material $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$, debido a que describe un comportamiento particular al someterse en atmósfera reductora. De acuerdo con lo evidenciado en el trabajo de Palencia y Flores [21], este material muestra una transformación estructural interesante durante la reducción ya que la fase inicial RP $n=2$ se convierte en una fase RP $n=1$ logrando la exsolución de níquel metálico en un ambiente de 3% de H_2 en balance N_2 (850 °C-16 h). Sin embargo, no existen estudios precedentes que describan la actividad catalítica de este material en la reacción de reformado de metano con vapor, lo cual, como se expuso con anterioridad, es una característica fundamental para su posible uso como ánodo en la producción *in situ* de H_2 en celdas SOFC.

Considerando lo anterior, el objetivo del presente trabajo es realizar la evaluación de la exsolución de Ni de la fase $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de reducción sobre su actividad catalítica en la reacción de reformado de metano con vapor utilizando bajas concentraciones de agua, es decir en condiciones de operación de una celda SOFC.

2. METODOLOGÍA

El esquema general de este trabajo se presenta en la Figura 3.

Figura 3. Esquema general de la metodología de trabajo.

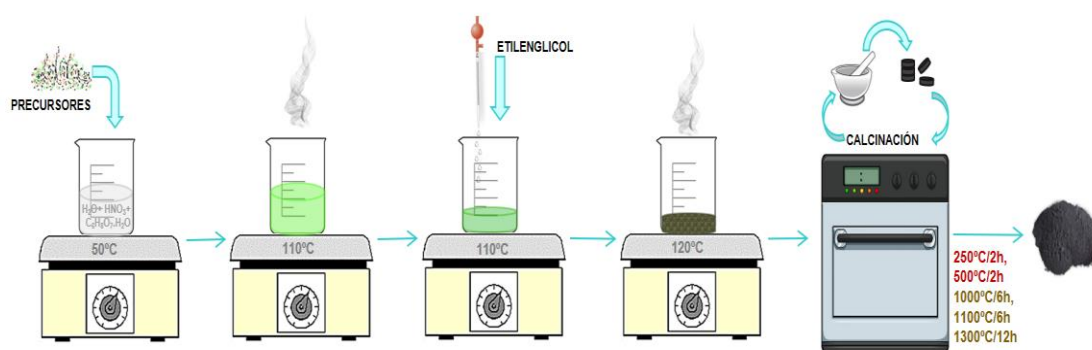


2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

La síntesis del material $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{7\pm\delta}$ (LSMNiO) propuesto para las pruebas de actividad catalítica se realizó utilizando el método sol-gel de Pechini [22] (citrato nitrato) y se esquematiza en la Figura 4. Como precursores se emplearon cantidades estequiométricas de carbonato de manganeso (MnCO_3 , $\geq 99,9\%$ ALDRICH), carbonato de níquel (NiCO_3 , 99% ALFA AESAR), carbonato de estroncio ($\text{SrCO}_3 \geq 99,9\%$ ALDRICH), y óxido de lantano (La_2O_3 , 99,9% ALFA AESAR) (Anexo A). Estos precursores tuvieron un tratamiento térmico previo teniendo en cuenta los protocolos establecidos en el grupo de investigación INTERFASE, considerando la hidratación o carbonatación que pudiese afectarlos.

Los precursores se disolvieron en una mezcla de ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,5\%$ MERCK), ácido nítrico (HNO_3 , 65% MERCK) y agua desionizada a 110 °C en una manta de calentamiento con agitación constante evitando la aparición de precipitados. Para la formación del gel se agregó etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99,5% MERCK), como agente polimerizante. El gel seco se calcinó en una mufla por 2 h a 250 °C y luego a 500 °C, con el fin de eliminar los compuestos orgánicos agregados. Además, basados en el trabajo de Palencia y Florez [21] se realizó un ciclo térmico en el cual, el material se sometió a tres calcinaciones (1000 °C/6h, 1100 °C/6h y 1300 °C/12h) con etapas intermedias de macerado y prensado.

Figura 4. Síntesis de LSMNiO utilizando el método sol-gel de Pechini.



Finalmente, para verificar la formación de la fase cristalina se hizo un análisis DRX con medición corta ($2\theta =$ de 5 a 70°) para cada lote de síntesis en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico Guatimará usando un difractómetro Bruker D8, Bragg Bretano $\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$. Luego de esto, se refinaron los parámetros estructurales utilizando el software JANA2006 por el método Rietveld/LeBail. Se compararon los resultados y se mezclaron los lotes individuales con resultados similares, la mezcla final se analizó por DRX en medición larga ($2\theta =$ de 5 a 120°).

2.2. REDUCCIÓN DEL LSMNiO

2.2.1. Reducción del material

Una vez obtenida la fase cristalina, el material fue sometido a un procedimiento de reducción para lograr la exsolución del níquel. Con este fin, el material se expuso a una atmósfera reductora controlada a alta temperatura utilizando una mezcla de 3%vol de H₂ en balance N₂ (CRYOGAS).

Para estudiar la exsolución, se tuvieron en cuenta dos variables asociadas al proceso de reducción, las cuales se estudiaron a tres niveles. La primera de ellas es la temperatura (T), evaluada a 750, 800 y 850 °C, y la segunda es el tiempo de reducción (t) evaluado a 16, 24 y 48 h. Los niveles para la temperatura fueron seleccionados tomando como base las condiciones de operación de una celda tipo SOFC [12,17] y el análisis termogravimétrico (ATG) para el LSMNiO presentado en el trabajo de Palencia y Flórez [21]. En este último se observó que el cambio de porcentaje relativo de masa que ocurre entre 750 y 900 °C se atribuye a la exsolución debido a la reducción del Ni²⁺ a Ni⁰. Finalmente, para cada una de estas condiciones de temperatura se realizaron reducciones durante 16, 24 y 48 h.

Las reducciones se realizaron en un horno tubular horizontal Thermolyne 21100 con tubo de cuarzo (750 mm de longitud, 28 mm de D.E. y 25 mm de D.I.) disponible en el laboratorio 306 del Edificio de Investigaciones de la sede UIS Guatiguará. El flujo de gas reductor fue de 45 mL_s/min en la subida de la temperatura hasta alcanzar el *setpoint* y de 100 mL_s/min durante la reducción. La rampa de calentamiento empleada fue de 5 °C/min (recomendación del fabricante) y el tiempo de reducción se consideró desde el momento en que el horno alcanzó la temperatura deseada.

La cantidad aproximada de LSMNiO a reducir fue de 0,3 g y se dispuso de manera uniforme sobre un recipiente de alúmina. Posteriormente, 0,1 g fueron enviados a DRX para realizar la caracterización correspondiente y comprobar de esa manera si se logra la exsolución del Ni en el material.

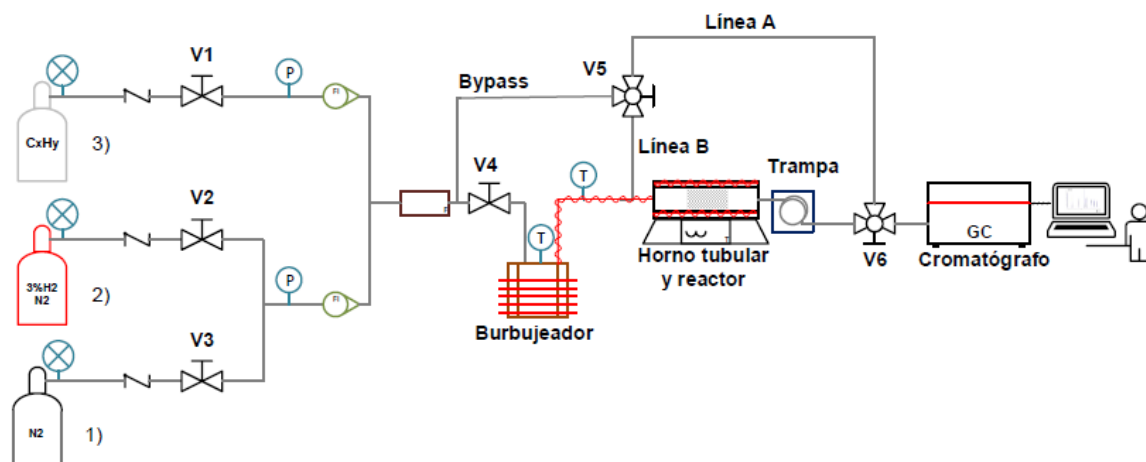
2.2.2. Validación de resultados de reducción

Debido a que este trabajo se encuentra enmarcado en el desarrollo de la tesis doctoral del ingeniero Juan Sebastián Vecino en colaboración con el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la Universidad Politécnica de Valencia, en España y buscando coherencia con lo obtenido, los resultados de las reducciones realizadas en Guatiguará fueron comparadas con reducciones simultáneas llevadas a cabo con el mismo material en ITQ a condiciones de operación semejantes. La comparación y validación se realizó a partir de los resultados de DRX y los refinamientos estructurales asociados.

2.3. UNIDAD PILOTO A ESCALA LABORATORIO

Las pruebas de actividad catalítica fueron desarrolladas en la unidad a escala laboratorio para el reformado con vapor del grupo de investigación INTERFASE, ubicada en el laboratorio 305 del edificio de investigación de la sede UIS Guatiguará (Figura 5). El sistema se encuentra dividido en cuatro zonas principales, la primera de ellas es la zona de gases donde se encuentran tres balas: 1) nitrógeno (grado 5.0, 1,1 ppm de H₂O CRYOGAS) usado para secar, diluir y como gas de arrastre, 2) una mezcla 3 %vol de H₂ en balance N₂ (CRYOGAS) para la reducción del material en estudio y 3) metano (grado 4.0 CRYOGAS).

Figura 5. Esquema unidad a escala laboratorio de reformado con vapor.



Asimismo, esta zona cuenta con dos manómetros (Bourdon-Haenni® 0 - 100 psi y Ashcroft® 0 - 100 psi), dos rotámetros correlacionados de 150 mm con válvula de alta resolución (Cole-Parmer) calibrados para cada gas y un flujómetro digital (Cole-Parmer 0 - 256 mL_s/min) para un control preciso del flujo que pasa a las siguientes zonas.

La zona de saturación (humidificación) consta de un burbujeador de acero inoxidable con capacidad de 300 mL equipado con una termocupla de inmersión tipo J y una resistencia tipo abrazadera conectada al sistema de control de temperatura. Adicionalmente, un cordón de calentamiento de 50 cm de largo envuelve la línea de salida del burbujeador para prevenir que el vapor arrastrado condense antes de entrar a la zona de reacción.

A continuación, se encuentra la zona de alimento/reducción (bypass) la cual, como su nombre lo indica y según la necesidad, cumple dos funciones principales: el muestreo de los reactivos para determinar su composición inicial (línea A) o la alimentación en seco del gas de reducción hacia el reactor (línea B).

La zona de reacción está integrada por un reactor tubular de cuarzo (300 mm de longitud, 12 mm de D.E. y 9,5 mm de D.I.) calentado por un mini horno tubular

horizontal (CARBOLITE MTF 10/15/130). El material en estudio diluido en carburo de silicio (SiC) está dispuesto dentro del reactor como lecho fijo soportado por lana de cuarzo. La salida del reactor está conectada a una trampa de acero inoxidable (4 ml) en un baño de hielo, con el propósito de condensar el exceso de vapor antes del paso de los productos de reacción a la siguiente zona.

Finalmente, la zona de análisis está compuesta por un cromatógrafo de gases (GC) en línea (SRI instruments 8610C) equipado con dos detectores: un TCD (Detector de Conductividad Térmica, por sus siglas en inglés *Thermal Conductivity Detector*) y un HID (Detector de Ionización de Helio, por sus siglas en inglés *Helium Ionization Detector*). El GC usa como fase móvil helio (grado 5.0 CRYOGAS) y como fase estacionaria dos columnas empacadas MS-13X y Hayesep-D (6 in de longitud) empleadas para separar los compuestos de interés (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 y N_2). El GC es controlado por el programa de uso libre PeakSimple 4.44.

2.4. REDUCCIÓN-REACCIÓN

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo a partir de un sistema reducción-reacción *in situ*, es decir, tomando la misma temperatura de reducción durante la reacción. Las condiciones de operación utilizadas en el presente trabajo (Tabla 1) se tomaron a partir del trabajo de Páez y Suárez [23], considerando una relación vapor/metano (S/C) de 0,1, considerando esta como la condición del extremo mínima para el funcionamiento de una celda SOFC [24]. Sin embargo, se decidió hacer un estudio de régimen, teniendo en cuenta la variación en el material.

Tabla 1. Condiciones de operación del sistema reducción-reacción [23] .

Reducción	
Presión (Psia)	14,7
Flujo de N ₂ (mL _s /min)	23,5
Flujo de 3% H ₂ (mL _s /min)	55
Rampa de calentamiento (°C/min)	13
Reacción	
Presión (Psia)	14,7
Volumen de H ₂ O en el burbujeador (mL)	210
Composición molar de CH ₄	82
Composición molar de N ₂	18
Relación molar vapor/metano (S/C)	0,1
PPH reactivos (h ⁻¹)	36,7
PPH CH ₄ (h ⁻¹)	33
Relación W/F (g·min/mol)	0,486
Temperatura del burbujeador (°C)	45
Temperatura del cordón (°C)	110-160

2.4.1. Régimen cinético

Con el fin de evitar las interferencias por limitaciones difusionales externas durante la reacción [25], se hizo la verificación del régimen cinético, utilizando como puntos de partida la relación W/F=0,486 g·min/mol, flujo total de 128 mL_s/min y W_{cat}=0,125g utilizados por Paéz y Suárez [23]. La prueba se hizo a la temperatura de reacción más alta (850 °C) variando el flujo y la cantidad de catalizador 1,5 veces por encima y por debajo de los mencionados, manteniendo constante la relación W/F y tomando como referencia la conversión de metano, calculada con la Ecuación 3 [26].

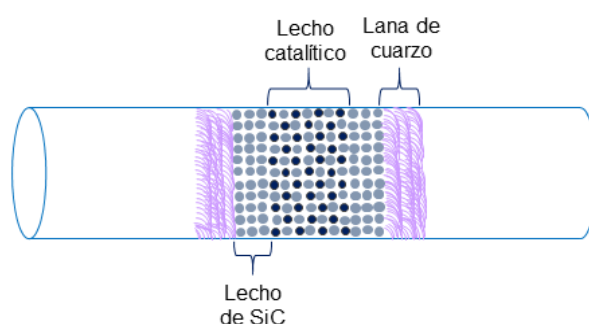
$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4in} - F_{CH_4out}}{F_{CH_4in}} \quad (3)$$

2.4.2. Carga del reactor

Con el fin de evitar limitaciones de transporte interno, el LSMNiO fue previamente macerado y tamizado (< 200 μm). Posteriormente, fue pesado y diluido en SiC

(diámetro > 400 μm) en una relación másica de 1:10, siendo este último un agente inerte que funciona como un distribuidor de partículas, evitando caminos preferenciales de reactivos y problemas difusionales de calor durante la reacción [27]. La mezcla fue soportada con una bicapa de lana de cuarzo y 0,3 g adicionales de SiC en cada lado como refuerzo, formando así un sistema catalítico de lecho fijo con una longitud de $1,6 \pm 0,1$ cm (Figura 6).

Figura 6. Esquema del lecho fijo.



2.4.3. Proceso de montaje y puesta en marcha

Antes de ensamblar el sistema de reacción, se introdujeron 210 mL de agua desionizada en el burbujeador para asegurar la zona de saturación del gas reactivo. Una vez posicionado el reactor, se procedió a sellar el sistema, programar la temperatura y tiempo de reducción y a dar paso al gas inerte para purgar la tubería a través de la línea B haciendo uso del bypass y la válvula V5. Una vez alcanzada la temperatura de reducción-reacción se hizo pasar el gas reductor durante el tiempo que la prueba lo requirió. Transcurrido este tiempo se interrumpió el flujo del gas reductor y se dio paso al nitrógeno durante 10 minutos para asegurar la limpieza de la tubería.

Luego, se dio paso a la etapa de reacción, en donde inicialmente se hizo pasar la mezcla de metano y nitrógeno a través de la línea A, con un tiempo previo de mezcla

de 15 min, con el fin de medir la composición inicial de reactivos. Finalizada esta medición y utilizando la válvula V4 se hizo pasar el gas reactivo a través de la zona de saturación antes de ingresar a la zona de reacción, en donde se tomaron datos de composición de productos durante 8 h con intervalos de 20 min. El programa de cromatografía utilizado en el programa PeakSimple se describe en el Anexo B.

2.4.4. Variables de estudio

Las variables de operación estudiadas fueron la temperatura del sistema reducción-reacción (750, 800 y 850°C) y el tiempo previo de reducción (16, 24 y 48h). Como variables de respuesta para el seguimiento de la reacción se tomaron la conversión de CH₄ (Ecuación 1), la selectividad de CO₂ y la selectividad de CO, calculadas a partir de las Ecuaciones (4 y (5 [26].

$$S_{CO} = \frac{F_{CO\ out}}{F_{CH_4\ in} - F_{CH_4\ out}} \quad (4)$$

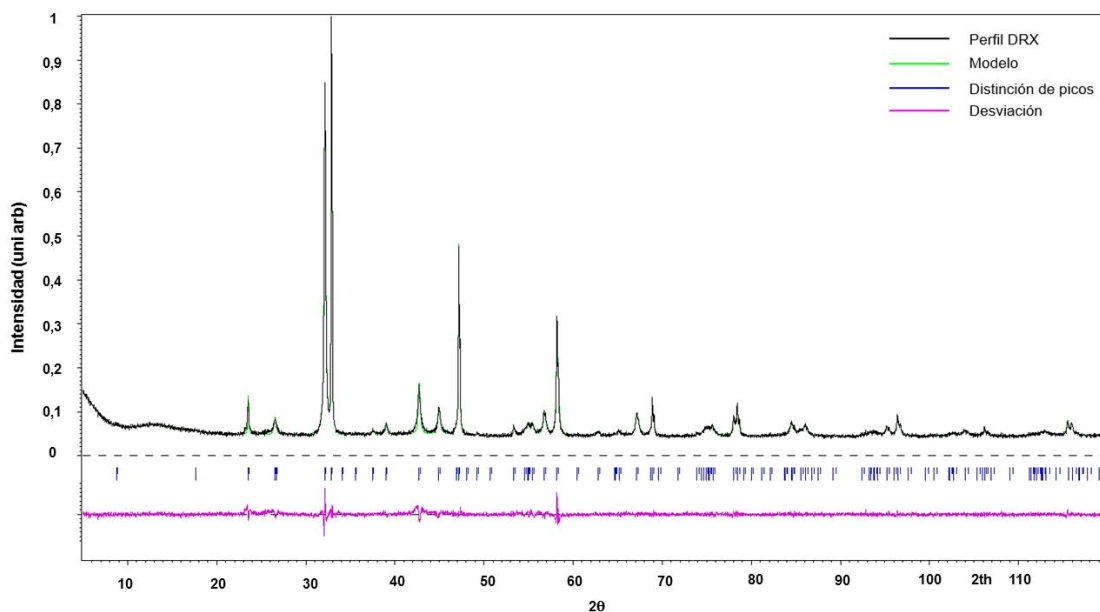
$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2\ out}}{F_{CH_4\ in} - F_{CH_4\ out}} \quad (5)$$

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

En total se realizaron 9 síntesis siguiendo el protocolo descrito en la metodología. Para cada caso, los parámetros de red ($a=b$, c) y el volumen fueron determinados mediante el refinamiento de la fase usando un sistema tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$ característico de esas fases. La comparación de los resultados (Anexo C) permitió la selección y posterior mezcla de las síntesis similares. Un total de 19,84 g fueron obtenidos como lote de estudio, de cual una fracción fue analizada por DRX con medición larga y su perfil refinado se muestra en la Figura 7.

Figura 7. Análisis DRX de la mezcla final de la fase LSMNiO.



Los parámetros de red del LSMNiO se compararon con resultados previos (Tabla 2). Chupakhina *et al.* [28] estudiaron una fase RP con estequiometría similar ($\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.67\pm0.05}$) mientras Palencia y Flórez [21], quienes desarrollaron proyecto de grado en el grupo INTERFASE, basaron su estudio en la misma fase que el presente trabajo ($\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$).

Tabla 2. Comparación de los parámetros de red de la fase obtenida.

Fase	Grupo espacial	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Factores de ajuste		
					GOF	R _p	R _{wp}
LSMNiO _{autores}	<i>I4/mmm</i>	3,8543(1)	20,186(2)	299,88(3)	1,39	3,95	5,24
LSMNiO [21]	<i>I4/mmm</i>	3,8550(8)	20,2106(5)	300,40(1)	NR	4,17	7,73
LSMNiO [28]	<i>I4/mmm</i>	3,847(2)	20,137(1)	298,016(2)	NR	10,60	12,90

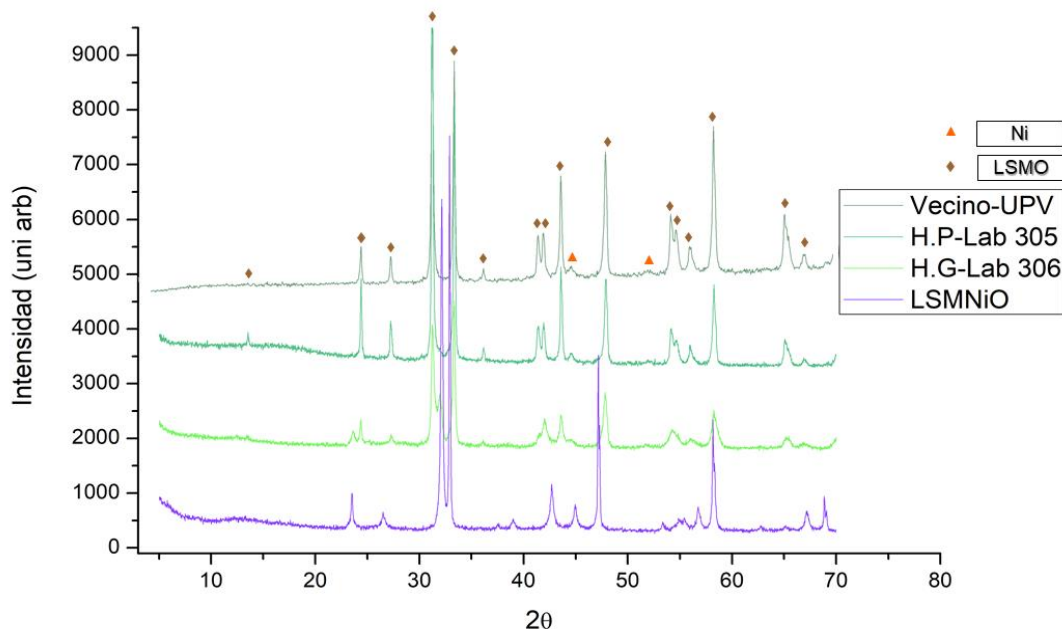
*NR: No reporta

Como se observa, los valores obtenidos y los disponibles en la literatura son muy similares, teniendo una diferencia máxima porcentual para el parámetro a y c de 0,19% y 0,24%, respectivamente, y para el volumen (V) de 0,17%. Las discrepancias con los resultados de Chupakhina *et al.* están asociadas a la estequiometría y con los de Palencia y Flórez pueden atribuirse a la variación en el tratamiento térmico que se hizo durante la etapa final de síntesis del material.

3.2. REDUCCIÓN DEL MATERIAL

Se realizó una comparación entre las diferentes condiciones de reducción del material y su influencia sobre la exsolución de Ni. Los resultados obtenidos para cada pareja de t y T fueron analizados por DRX (Anexo D). Para las pruebas realizadas en el laboratorio 306 (UIS/Guatiguará) con un horno tubular horizontal Thermolyne 21100 con tubo de cuarzo (H.G-Lab 306), se aprecia un cambio progresivo en la estructura cristalina durante el incremento de la temperatura, logrando alcanzar la exsolución completa sólo al llegar a las mediciones realizadas a **850 °C**; tal y como lo reportan Palencia y Flórez [21]. Sin embargo, en el caso de las reducciones hechas en el ITQ/UPV, se aprecia de manera definida la exsolución a las condiciones de operación más bajas seleccionadas para este estudio, es decir **750 °C** y 16 h (Vecino-UPV, Figura 8).

Figura 8. Difractogramas de RX de los materiales reducidos a 750 °C y 16 h preparados en UIS/Guatiguará (H.P–Lab 305 y H.G–Lab 306) y en el ITQ/UPV (Vecino–UPV).



La diferencia de temperatura observada entre las pruebas en el horno H.G-Lab 306 y en el ITQ/UPV para la obtención de la exsolución del Ni puede atribuirse a problemas de control de temperatura o de la medida de ésta en el horno H.G-Lab 306; debido a que la termocupla que permite el control se encuentra localizada sobre la pared cerámica del horno. Por lo anterior, no es posible asegurar que la temperatura medida corresponda a la real en el seno del horno; esta última seguramente menor a la reportada en su pared. De acuerdo con esto, se decidió realizar una prueba de reducción del material *in situ* en la unidad piloto a escala laboratorio que se encuentra en el laboratorio 305 de la UIS/Guatiguará, usando el mismo reactor como horno de reducción. La reducción fue realizada en las condiciones de trabajo más bajas (**750 °C – 16 h**) y se encuentran reportadas en la Figura 8 como H.P–Lab 305.

En la Figura 8 se aprecia la similitud entre los difractogramas de RX correspondientes a las reducciones realizadas en el reactor de la unidad piloto (H.P–Lab 305) y las obtenidas en el ITQ/UPV (Vecino-UPV), confirmándose así la obtención de la exsolución casi completa del Ni en este estudio a las mismas condiciones ya obtenidas en la UPV. El refinamiento Rietveld de los perfiles de DRX (ver Anexo D) mostró un alto grado de semejanza (con una diferencia porcentual menor al 0,36% para los parámetros de red) tal como lo muestra la Tabla 3. De esta manera se confirma la validación de la experimentación realizada en ambos lugares.

Tabla 3. Parámetros de red de los materiales exsueitos a 750 °C y 16 h preparados en UIS/Guatiguará (H.P–Lab 305) y ITQ/UPV (Vecino–UPV).

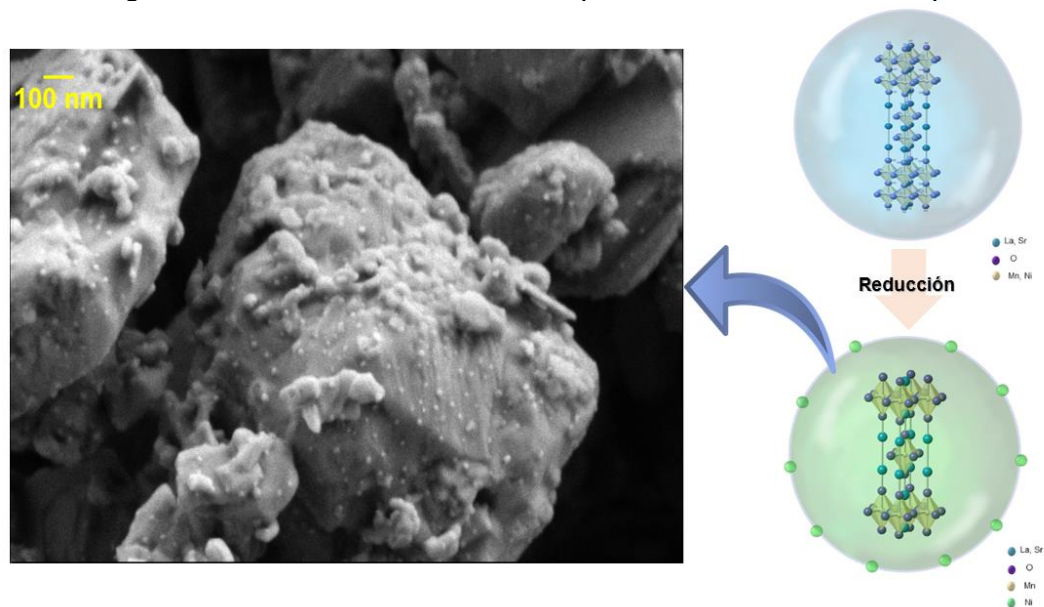
	LSMO (%p)	a=b (Å)	c (Å)	v (Å ³)	Ni (%p)	a=b=c (Å)	v (Å ³)
H.P–Lab 305	95,5(3)	3,8000(3)	13,086(1)	188,97(3)	4,5(4)	3,521(2)	43,64(2)
Vecino–UPV	95,3(4)	3,8023(2)	13,0917(6)	189,27(2)	4,7(5)	3,525(2)	43,80(1)

Por otra parte, el refinamiento Rietveld también permitió la cuantificación del contenido de Ni exsuelto. Es interesante destacar que a las mínimas condiciones de operación es posible lograr una exsolución casi completa del Ni disuelto en el material inicial (~5 %p). Después de 16 h en ambiente reductor a una temperatura de 750 °C, el material inicial LSMNiO (RP n=2) se transforma en una mezcla de dos fases. Éstas corresponden a LaSrMnO₄ (LSMO) de estructura RP n=1 (tetragonal) y Ni metálico exsuelto (cúbico) en la superficie.

Estos resultados se confirman en los análisis TEM (Transmission Electron Microscopy) reportado por Palencia y Flórez [21] y FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) realizado a una fracción de polvo reducido en la UPV (Figura 9) en donde también se demuestra una distribución homogénea de las

partículas de Ni en la superficie, comprobando la eficiencia del método en cuanto a la uniformidad del material exsuelto.

Figura 9. Imagen FESEM de una muestra de polvo reducido a 750 °C por 16 h.



Para verificar la caracterización de las fases formadas se realizó una comparación de los parámetros de la fase LSMO con los reportados (para la misma estequiometría) por Senff *et al.* [29], de igual forma para los correspondientes a la fase de Ni con la base de datos PDF-4-850 versión 2013 del software SearchMatch, (Tabla 4). De esta manera, con una variación máxima porcentual entre los datos presentados del 0,58%, se comprueba la formación de las estructuras mencionadas. La diferencia entre los parámetros reportados para la fase LSMO del presente trabajo y la literatura puede ser causada por la variación en el método de síntesis, el tratamiento térmico y atmósfera de calcinación durante la obtención del material, así como lo reportan Herrero *et al.* [30] y Reutler *et al.* [31].

Tabla 4. Comparación de los parámetros de red de las fases obtenidas; LSMO y Ni, con respecto a la estructura inicial LSMNiO.

Fase	Grupo espacial	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Factores de ajuste		
					GOF	R _p	R _{wp}
LSMO _{autores}	<i>I4/mmm</i>	3,800(3)	13,086(1)	188,970(3)	1,58	4,808	6,545
LSMO [29]	<i>I4/mmm</i>	3,786	13,163	188,676	NR	NR	NR
Ni _{autores}	<i>Fm-3m</i>	3,521(2)	3,521(2)	43,640(2)	1,58	4,808	6,545
Ni [PDF-4-850]	<i>Fm-3m</i>	3,524	3,524	43,761	NR	NR	NR

*NR: No reporta

3.3. REDUCCIÓN-REACCIÓN

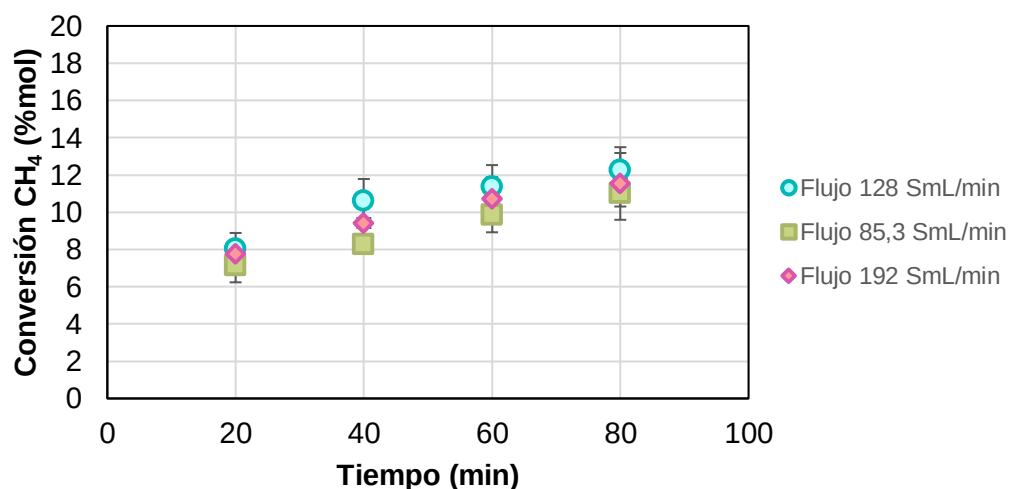
3.3.1. Régimen cinético

La prueba de régimen cinético se diseñó para verificar las limitaciones difusionales externas, teniendo en cuenta que el uso del SiC y el tamaño de partícula del catalizador, como se mencionó con anterioridad, disminuirían este tipo de sucesos en el seno del lecho catalítico. Los ensayos se hicieron variando el flujo de entrada debido a que, según la literatura, este tipo de limitaciones pueden despreciarse modificando la velocidad de los reactivos [32]. Para este caso en particular se tomaron tres flujos (85,3, 128 y 192 mL_s/min) manteniendo constante el tiempo espacial W/F=0,486 g·min/mol.

En la Figura 10 se muestra una variación muy baja de la conversión de CH₄ a diferentes flujos (con una desviación máxima del 1,12%mol) y para diferentes tiempos de reacción. A partir de los resultados, es posible despreciar los efectos difusionales en las condiciones de operación utilizadas y por tanto, se puede garantizar la existencia de un régimen cinético en el rango de operación definido en este estudio. Cabe señalar que, si el aumento de la temperatura incrementa la posibilidad de las limitaciones por transporte [32], entonces, es igualmente posible

despreciar las limitaciones por difusión que puedan ocurrir en condiciones inferiores a 850 °C. Por lo tanto, para las pruebas catalíticas se tomó como flujo un valor de 128 mL_s/min.

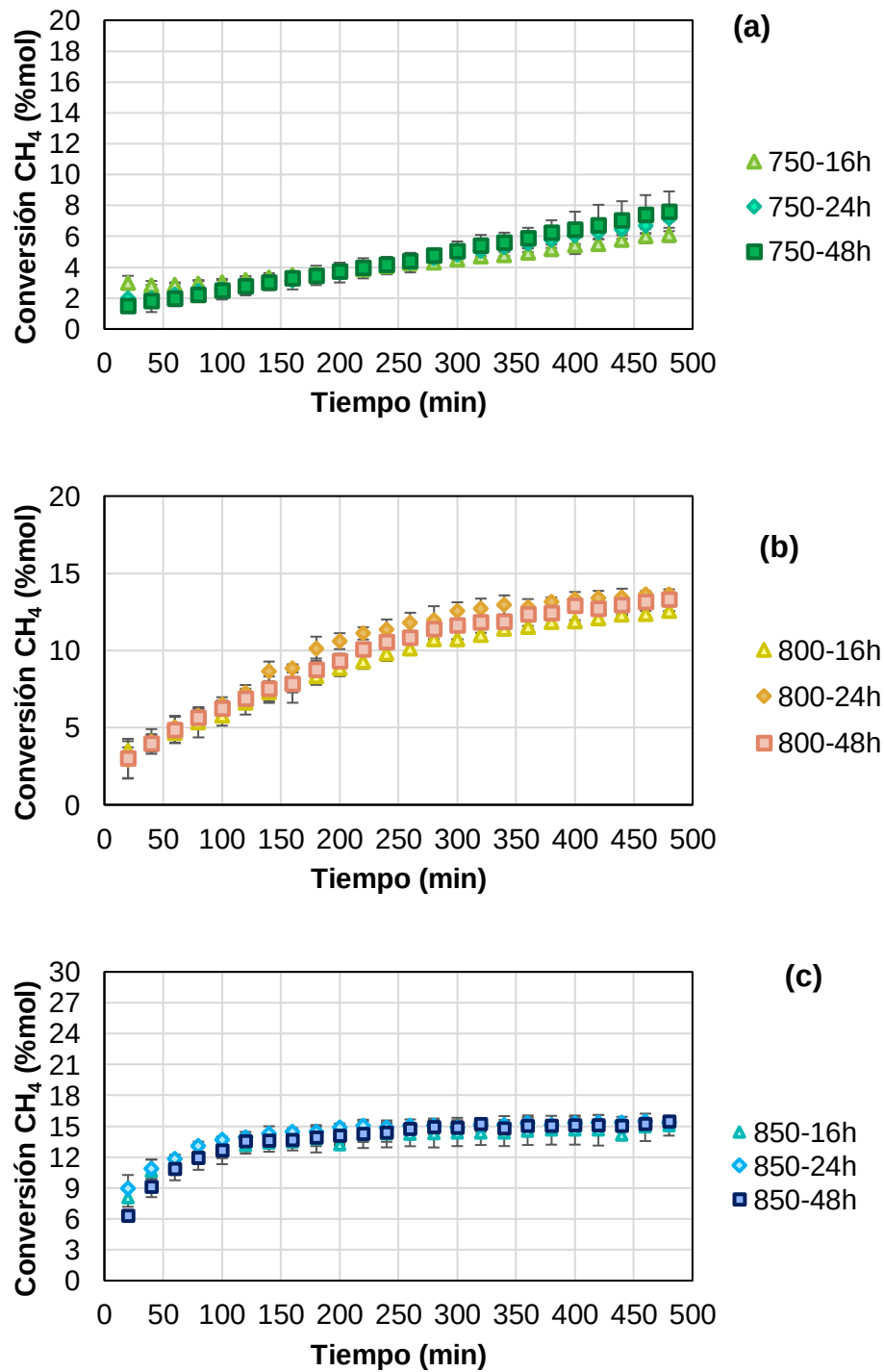
Figura 10. Variación de la conversión molar vs tiempo de reacción para diferentes flujos a un W/F de 0,486 g·min/mol, temperatura de reacción de 850 °C y con un material reducido *in situ* a 850 °C-16 h.



3.3.2. Velocidad de estabilización de la reacción

Se desarrollaron 9 experimentos con sus respectivos duplicados para evaluar el desarrollo catalítico del material a diferentes temperaturas de reducción-reacción y tiempos de reducción. Como se observa en la Figura 11, existe una relación directa entre la temperatura y la velocidad de estabilización de la reacción, siendo más lenta a 750 °C, pero que sufre una aceleración con la temperatura hasta lograr una estabilidad apreciable a 850 °C.

Figura 11. Conversión molar de CH₄ vs tiempo de reacción a diferentes temperaturas de operación y condiciones de reducción estudiadas.



Por otro lado, un análisis cualitativo de las curvas de conversión de metano a lo largo del tiempo de reacción a diferente temperatura (Figura 11), permiten inferir que no existe una influencia apreciable asociada al tiempo de reducción del material sobre la conversión de metano. Además, se muestra que para las temperaturas de 750 y 800 °C el sistema no logró la estabilidad en el tiempo de reacción establecido, por lo tanto, los análisis posteriores se presentarán de acuerdo a los resultados obtenidos a 850°C (Figura 11-c) y su correspondiente sección en el Anexo E.

Con el fin de confirmar el rango de estabilidad para las curvas de conversión de metano y composiciones de los productos (H_2 , CO_2 y CO) en función del tiempo en el que se desarrolló la reacción a 850 °C y determinar la influencia del tiempo de reducción entre estos valores, se hizo un análisis estadístico ANOVA simple con el software STATGRAPHICS Centurion XVII versión 16.2.04.

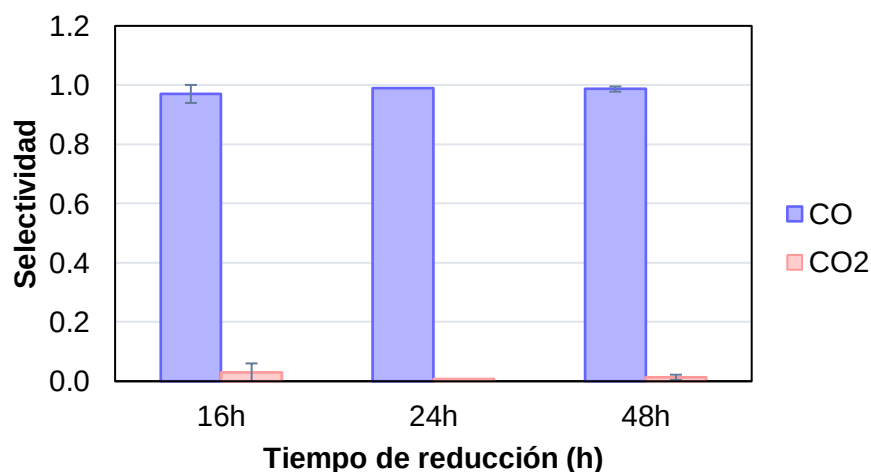
Según los datos reportados en las tablas ANOVA (ver Anexo F), donde para la totalidad de los casos estudiados (con un grado del 95% de confianza), el valor P de la razón F resultó mayor a 0,05. Esto indica que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de la conversión y composición a partir de los 200 min de reacción, así como para los niveles de tiempo de reducción (16, 24 y 48h). De esta manera, se confirma que no existe una influencia relevante del tiempo de reducción en la actividad catalítica del material.

3.3.3. Selectividades hacia CO y CO_2 de la reacción

Se calcularon las selectividades considerando los valores promedio de los flujos de salida de los productos en el rango de tiempo que se determinó como constante (200 – 480 min). De acuerdo con la Figura 12, para los tres tiempos de reducción la selectividad tiende a la producción de CO ($>0,97$), es decir, el proceso es más selectivo hacia la reacción de reformado y casi nulo para la reacción de WGS.

La preferencia que presenta el material, coincide con la reportada por otros autores con respecto a otros catalizadores, algunos de ellos soportados con Ni y con la misma relación $S/C=0,1$ (Vapor/metano, por sus siglas en inglés) del presente estudio [33,34,24,35]. Este comportamiento, como lo afirman estos autores, se da porque la reacción de WGS es más selectiva durante el reformado con vapor para tiempos de contacto más cortos y valores de S/C más altos (>1) [36].

Figura 12. Selectividad hacia CO y CO₂ para la reacción de reformado con vapor a 850 °C usando materiales reducidos *in situ* a 850 °C y tiempos de reducción de 16, 24 y 48 h.

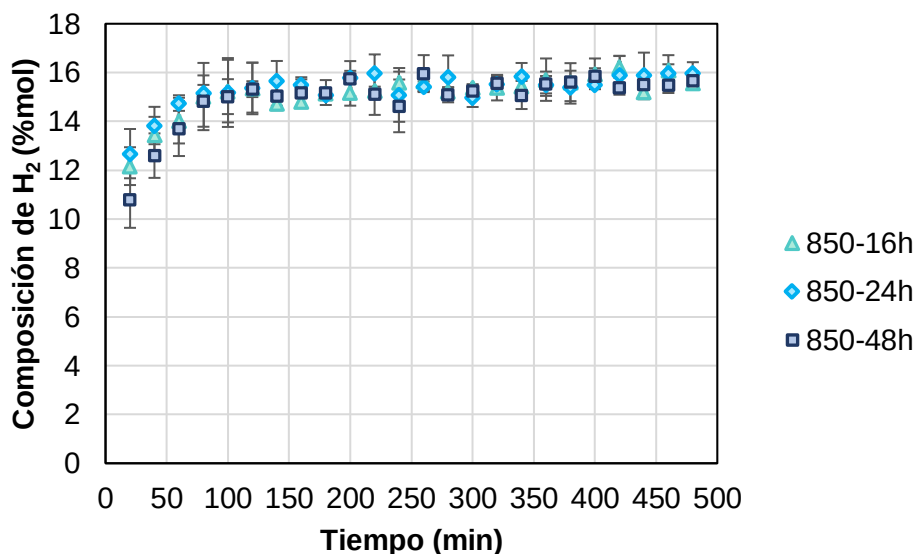


3.3.4. Conversión y rendimiento

De acuerdo con el rango de tiempo de reacción escogido y el resultado de los cálculos estadísticos se tomó el promedio final de la conversión de metano con un valor de 14,80%mol. Este resultado puede considerarse pequeño en comparación con la conversión de CH₄ reportada por el convencional Ni-YSZ (78%mol), no obstante, al trabajar con hidrocarburos de forma directa ésta desciende rápidamente hasta valores cercanos al 9%mol [33]. De igual forma es importante resaltar la comparación de estos resultados, con los obtenidos por Páez y Suárez para la estructura tipo Ruddlesden-Popper $n=1$ La_{0,5}Sr_{1,5}MnO₄, la cual presentó una conversión menor al 5%mol usando el mismo reactor [23]. Con esto se comprueba

la efectividad del dopaje con Ni y su exsolución para aumentar la actividad catalítica del material. Para el caso de la composición promedio de los productos de salida, se obtuvo: 15,45%mol de H₂ (Figura 13) 9,92%mol de CO y 0,17%mol de CO₂ (Anexo E), los porcentajes restantes corresponden a N₂ y CH₄ que no reaccionó.

Figura 13. Composición molar de H₂ vs tiempo de reacción a 850 °C.



Finalmente, se determinó el rendimiento másico de H₂ con respecto al metano que reaccionó (ver Anexo G). Para el caso del valor teórico se hizo teniendo en cuenta el valor máximo de la producción de H₂, calculado a partir de la conversión completa de H₂O, (reactivo limitante), suponiendo que ocurre únicamente la reacción de reformado (de acuerdo con la selectividad del catalizador hacia la producción de CO). En cuanto al rendimiento másico experimental ($\varphi_{\text{CH}_4\text{Exp}}^{\text{H}_2}$) se consideraron los flujos de H₂ y CH₄ correspondientes al periodo de estabilidad, obteniendo un valor de 19,55%, el cual representa el 51,83% en relación con su valor teórico (rendimiento fraccional $\varphi_{\text{Teo}}^{\text{Exp}}$).

4. CONCLUSIONES

El material $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{7\pm\delta}$ presentó una exsolución casi completa en las mínimas condiciones de reducción estudiadas (750 °C-16 h), en donde demostró una transición de la fase RP n=2 a la fase RP n=1 LaSrMnO_4 y la distribución homogénea del Ni metálico en la superficie.

El tiempo de reducción no es una variable de alto impacto para la actividad catalítica del material. Por el contrario, la temperatura influye de manera relevante en la velocidad de estabilización de la reacción, siendo 850 °C la única a la cual el sistema logró una estabilidad apreciable.

Para la temperatura de 850 °C el catalizador fue preferencialmente selectivo a la reacción de reformado y casi nulo a WGS, es decir a una mayor producción de H_2 y CO.

El material exhibió una estabilidad catalítica satisfactoria a 850 °C, con una conversión de CH_4 de 14,80%mol y rendimiento de H_2 del 19,55%, posicionándose como una opción prometedora para su uso como ánodo para la producción *in situ* de H_2 en celdas SOFC.

5. RECOMENDACIONES

En vista de los resultados obtenidos en el horno H.G. Lab-306 y para pruebas futuras, se recomienda realizar una calibración de la temperatura con respecto a la diferencia que existe entre la medición en la pared cerámica y el interior del horno.

Se sugiere hacer pruebas de reacción con tiempos mayores a 8 h, con el fin de evaluar la estabilidad para las temperaturas de 750 y 800 °C, así como la vida útil del catalizador antes de su desactivación y formación de coque.

Con el propósito de aplicar el material como ánodo en celdas SOFC, también sería interesante estudiar su actividad catalítica en presencia de H₂S (en el rango de concentración del gas natural) y su resistencia al posible envenenamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNITED NATIONS, World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance., 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- [2] BP, BP Statistical Review of World Energy About this review, 2016.
- [3] GACÍA ARBELAÉZ, Carolina, *et al*, El Acuerdo De París Así Actuará Colombia Frente Al Cambio Climático, Paris, 2016.
- [4] LI-PING, Sun; QIANG, Li; LI-HUA, Huo; GUO-YING, Zhang. Synthesis and performance of $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_x\text{MnO}_4$ as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell, J. Power Sources. 196, 2011. p.5835-5839. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.016.
- [5] JIN, Chao; YANG, Zhibin; ZHENG, Honghe; YANG, Chenghao, CHEN, Fanglin. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$ layered perovskite anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Electrochem. Commun. 14, 2012. p.75-77. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.008.
- [6] ANTONUCCI, V *et al*. Thermal integration of a sofc power generator and a na-nicl₂ battery for chp domestic application, Appl. Energy. 185, 2017. P.1256-1267. doi:10.1016/j.apenergy.2016.04.051.
- [7] NIKOLLA, Eranda; SCHWANK, Johannes; LINIC, Suljo. Hydrocarbon steam reforming on Ni alloys at solid oxide fuel cell operating conditions, Catal. Today 136, 2008. p.243-248. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.028
- [8] ROY, Partho Sarothi; PARK, No Kuk; KIM, Kiseok. Metal foam-supported Pd-Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing, Int. J. Hydrogen Energy. 39, 2014. p.4299-4310. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.004.
- [9] VERNOUX, P; GUILLODO, M; FOULETIER, J; HAMMOU, A. Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells., Solid State Ionics. 135, 2000. p.425-431.
- [10] DIMITRIS, Nikolas; DALETOU, Maria; STYLIANOS G, Neophytides; CONSTANTINO G, Vayenas. Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy, Ambio. 45, 2016. p.32-37. doi: 10.1007/s13280-015-0731-z.
- [11] MOGNI, Liliana *et al*. Integración de la tecnología de celdas de óxido sólido reversibles a una planta nuclear para la producción de combustible y generación eléctrica, in: Encuentro XLII Reun. Anu. La Asoc. Argentina La Tecnol. Nucl., Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2015.

http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=chanquia&id=36202&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=5597761.

- [12] ALVARADO FLORES, J; ÁVALOS RODRÍGUEZ, L. Avances en el desarrollo y conocimiento del cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia IT-SOFC, *Rev. Mex. Fis.* 59, 2013. p.380-402.
- [13] RUÍZ-MORALE3S, Juan Carlos; GÓMEZ-ROMERO, Pedro, Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), *An. Quím.* 102, 2006. p.5-14
- [14] GRAHL-MADSEN, Laila *et al.* Mechanical strength and electrical conductivity of Ni-YSZ cermets fabricated by viscous processing, *J. Mater. Sci.* 1, 2006. p.1097-1107. doi: 10.1007/s10853-005-3647-3.
- [15] MOGNI, Liliana *et al.* Oxygen Reduction Reaction on Ruddlesden – Popper Phases, *J. Electrochem. Soc.* 158, 2011. p.202-207. doi: 10.1149/1.3511770
- [16] MOGNI, Liliana; PRADO, F; CANEIRO, A. Defect structure and electrical conductivity of the ruddlesden-popper phases $\text{Sr}_3\text{FeMO}_{6+\delta}$ (M = Co, Ni), *Chem. Mater.* 18, 2006. p.4163-4170. doi: 10.1021/cm0604007.
- [17] JARDIEL, T *et al.* New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$ and $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics.* 181, 2010. p.894-901. doi: 10.1016/j.ssi.2010.05.012.
- [18] DU, Zhihong *et al.* High-Performance Anode Material $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_{6-\delta}$ with in Situ Exsolved Nanoparticle Catalyst, *ACS Nano.* 10, 2016. p.8660-8669. doi: 10.1021/acsnano.6b03979.
- [19] PARK, Byung Hyun; CHOI, Gyeong Man. Ex-solution of Ni nanoparticles in a $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ alternative anode for solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics.* 262, 2014. p.345-348. doi: 10.1016/j.ssi.2013.10.016
- [20] NEAGU, Dragos *et al.* Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution, *Nat. Commun.* 6, 2015. p.8120. doi:10.1038/ncomms9120.
- [21] PALENCIA RUIZ, Santiago; FLOREZ YEPES, Silvia Juliana. Estudio de la familia $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}(\text{Mn}, \text{Ni})\text{nO}_{3n+1}$ de estructura Ruddlesden-Popper (n=1 y 2) como material de ánodo para celda de combustible SOFC, Universidad industrial de Santander, 2015.
- [22] PECHINI, Maggio P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 1967. <https://www.google.com/patents/US3330697>.

- [23] PAÉZ DUQUE, Sanatiago; SUÁREZ ACELAS, Ivan Eliecer. Evaluación de una unidad piloto a escala laboratorio de vaporreformado usando bajas concentraciones de agua, Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [24] MOSQUEDA, Bertha *et al.* Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria, 88, 2009. p.361-367. doi:10.1016/j.apcatb.2008.11.003.
- [25] PEREGO, C; PERATELLO, S. Experimental methods in catalytic kinetics, 1999. doi:10.1016/S0920-5861(99)00071-1
- [26] MISSEN, Ronald W; SMITH, William R. YIELD, SELECTIVITY AND ALL THAT, Chem. Eng. Educ. 34, 2000. p.320-324.
- [27] MORLAN, Natalia. Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua, Universidad Politecnica de Valencia, 2008.
- [28] CHUPAKHINA, T.I; BAZAUEV, G.V; ZABOLOTSKAYA, E.V. Synthesis and magnetic properties of a new layered oxide $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.67}$, Russ. J. Inorg. Chem. 55, 2010. p.247-253. doi:10.1134/S0036023610020178.
- [29] SENFF, D *et al.* 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 - Condens. Matter Mater. Phys. 71, 2005. p.024425. doi: 10.1103/PhysRevB.71.024425
- [30] HERRERO-MARTÍN, Javier *et al.* Polarized x-ray absorption spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$: Electronic state of Mn atoms, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 72, 2005. p.085106. doi: 10.1103/PhysRevB.72.085106.
- [31] REUTLER, P *et al.* Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ single crystals and characterization by scattering techniques, J. Cryst. Growth. 249, 2003. p.222-229. doi: 10.1016/S0022-0248(02)02104-8.
- [32] FROMENT, Gilbert F; BISCHOFF, Kenneth B; DE WILDE, Juray. Chemical Reactor Analysis and Design., 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 2011.
- [33] KING, David L *et al.* Effect of nickel microstructure on methane steam-reforming activity of Ni – YSZ cermet anode catalyst, J. Catal. 258, 2008. p.356-365. doi: 10.1016/j.jcat.2008.06.031.
- [34] PROVENDIER, Hélène; PETIT, Corinne ; KIENNEMANN, Alain. Steam reforming of methane on $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) perovskites. Reactivity and characterisation after test, Surf. Chem. Catal. 4, 2001. p.57-66.

- [35] POSTOLE, G; BOSSELET, F; BERGERET, G; GÉLIN, P. On the promoting effect of H₂S on the CH₄ steam reforming over undoped and doped ceria, 316, 2012. p.6-7. doi :10.1002/fuce.201100079.R.
- [36] VAN HOOK James P. Catalysis reviews science and engineering, Catal. Rev. Sci. Eng. 21, 1980. p.1-51. doi :10.1080/01614949408013928.

BIBLIOGRAFÍA

ALVARADO FLORES, J; ÁVALOS RODRÍGUEZ, L. Avances en el desarrollo y conocimiento del cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia IT-SOFC, Rev. Mex. Fis. 59, 2013. p.380-402.

ANTONUCCI, V *et al.* Thermal integration of a sofc power generator and a na-nicl₂ battery for chp domestic application, Appl. Energy.185, 2017. P.1256-1267. doi:10.1016/j.apenergy.2016.04.051.

BP, BP Statistical Review of World Energy About this review, 2016.

CHUPAKHINA, T.I; BAZAUEV, G.V; ZABOLOTSKAYA, E.V. Synthesis and magnetic properties of a new layered oxide $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.67}$, Russ. J. Inorg. Chem. 55, 2010. p.247-253. doi:10.1134/S0036023610020178.

DIMITRIS, Nikolas; DALETOU, Maria; STYLIANOS G, Neophytides; CONSTANTINO G, Vayenas. Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy, Ambio. 45, 2016. p.32-37. doi: 10.1007/s13280-015-0731-z.

DU, Zhihong *et al.* High-Performance Anode Material $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_{6-\delta}$ with in Situ Exsolved Nanoparticle Catalyst, ACS Nano. 10, 2016. p.8660-8669. doi: 10.1021/acsnano.6b03979.

FROMENT, Gilbert F; BISCHOFF, Kenneth B; DE WILDE, Juray. Chemical Reactor Analysis and Design., 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 2011.

GACÍA ARBELAÉZ, Carolina, *et al*, El Acuerdo De París Así Actuará Colombia Frente Al Cambio Climático, Paris, 2016.

GRAHL-MADSEN, Laila *et al.* Mechanical strength and electrical conductivity of Ni-YSZ cermet fabricated by viscous processing, J. Mater. Sci. 1, 2006. p.1097-1107. doi: 10.1007/s10853-005-3647-3.

HERRERO-MARTÍN, Javier *et al.* Polarized x-ray absorption spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$: Electronic state of Mn atoms, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 72, 2005. p.085106. doi: 10.1103/PhysRevB.72.085106.

JARDIEL, T *et al.* New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$ and $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$, Solid State Ionics. 181, 2010. p.894-901. doi: 10.1016/j.ssi.2010.05.012.

JIN,Chao; YANG, Zhibin; ZHENG,Honghe; YANG, Chenghao, CHEN, Fanglin. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$ layered perovskite anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Electrochem. Commun. 14, 2012. p.75-77. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.008.

KING, David L *et al.* Effect of nickel microstructure on methane steam-reforming activity of Ni – YSZ cermet anode catalyst, J. Catal. 258, 2008. p.356-365. doi: 10.1016/j.jcat.2008.06.031.

LI-PING, Sun; QIANG, Li; LI-HUA, Huo; GUO-YING, Zhang. Synthesis and performance of $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{MnO}_4$ as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell, J. Power Sources. 196, 2011. p.5835-5839. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.016.

MISSEN, Ronald W; SMITH, William R. YIELD, SELECTIVITY AND ALL THAT, Chem. Eng. Educ. 34, 2000. p.320-324.

MOGNI, Liliana *et al.* Integración de la tecnología de celdas de óxido sólido reversibles a una planta nuclear para la producción de combustible y generación eléctrica, in: Encuentro XLII Reun. Anu. La Asoc. Argentina La Tecnol. Nucl., Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2015. http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=chanquia&id=36202&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=5597761.

MOGNI, Liliana; PRADO, F; CANEIRO, A. Defect structure and electrical conductivity of the ruddlesden-popper phases $\text{Sr}_3\text{FeMO}_{6+\delta}$ (M = Co, Ni), Chem. Mater. 18, 2006. p.4163-4170. doi: 10.1021/cm0604007

MOGNI, Liliana *et al.* Oxygen Reduction Reaction on Ruddlesden – Popper Phases, J. Electrochem. Soc. 158, 2011. p.202-207. doi: 10.1149/1.3511770.

MORLAN, Natalia. Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua, Universidad Politecnica de Valencia, 2008.

MOSQUEDA, Bertha *et al.* Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria, 88, 2009. p.361-367. doi:10.1016/j.apcatb.2008.11.003.

NEAGU, Dragos *et al.* Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution, Nat. Commun. 6, 2015. p.8120. doi:10.1038/ncomms9120

NIKOLLA, Eranda; SCHWANK, Johannes; LINIC, Suljo. Hydrocarbon steam reforming on Ni alloys at solid oxide fuel cell operating conditions, Catal. Today 136, 2008. p.243-248. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.028

SENFF, D *et al.* 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 - Condens. Matter Phys. 71, 2005. p.024425. doi: 10.1103/PhysRevB.71.024425

RUÍZ-MORALE3S, Juan Carlos; GÓMEZ-ROMERO, Pedro, Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), An. Quím. 102, 2006. p.5-14.

PAÉZ DUQUE, Sanatiago; SUÁREZ ACELAS, Ivan Eliecer. Evaluación de una unidad piloto a escala laboratorio de vaporreformato usando bajas concentraciones de agua, Universidad Industrial de Santander, 2016.

PALENCIA RUIZ, Santiago; FLOREZ YEPES, Silvia Juliana. Estudio de la familia $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}(\text{Mn}, \text{Ni})\text{nO}_{3n+1}$ de estructura Ruddlesden-Popper ($n=1$ y 2) como material de ánodo para celda de combustible SOFC, Universidad industrial de Santander, 2015.

PARK, Byung Hyun; CHOI, Gyeong Man. Ex-solution of Ni nanoparticles in a $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ alternative anode for solid oxide fuel cell, Solid State Ionics. 262, 2014. p.345-348. doi: 10.1016/j.ssi.2013.10.016.

PECHINI, Maggio P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 1967. <https://www.google.com/patents/US3330697>.

PEREGO, C; PERATELLO, S. Experimental methods in catalytic kinetics, 1999. doi:10.1016/S0920-5861(99)00071-1

POSTOLE, G; BOSSELET, F; BERGERET, G; GÉLIN, P. On the promoting effect of H_2S on the CH_4 steam reforming over undoped and doped ceria, 316, 2012. p.6-7. doi :10.1002/fuce.201100079.R.

PROVENDIER, Hélène; PETIT, Corinne ; KIENNEMANN, Alain. Steam reforming of methane on $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) perovskites. Reactivity and characterisation after test, Surf. Chem. Catal. 4, 2001. p.57-66.

REUTLER, P *et al.* Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ single crystals and characterization by scattering techniques, J. Cryst. Growth. 249, 2003. p.222-229. doi: 10.1016/S0022-0248(02)02104-8.

ROY, Partho Sarothi; PARK, No Kuk; KIM, Kiseok. Metal foam-supported Pd-Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing, Int. J. Hydrogen Energy. 39, 2014. p.4299-4310. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.004.

UNITED NATIONS, World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance., 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

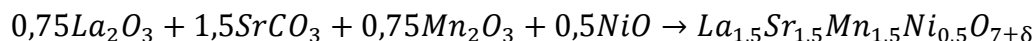
VERNOUX, P; GUILLODO, M; FOULETIER, J; HAMMOU, A. Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells., Solid State Ionics. 135, 2000. p.425-431.

VAN HOOK James P. Catalysis reviews science and engineering, Catal. Rev. Sci. Eng. 21, 1980. p.1-51. doi :10.1080/01614949408013928.

ANEXOS

ANEXO A. Cálculos de las cantidades estequiométricas utilizadas para la síntesis del material LSMNiO por el método sol gel citrato nitrato

La reacción química que se da para obtener el producto deseado es la siguiente:



Para la determinación de la cantidad de cada precursor se debe tomar el peso molecular de cada precursor (M) y por su coeficiente estequiométricos (CE) de la ecuación química balanceada, ese valor deberá multiplicarse por la cantidad en gramos (g) de producto que se desea obtener, finalmente ese resultado se divide por el peso total del producto deseado de acuerdo con la ecuación. Un ejemplo del cálculo anteriormente descrito se muestra a continuación:

$$cantidad\ de\ material\ (g) = 3g$$

$$peso\ molecular\ del\ óxido\ de\ lantano\ (M_{La_2O_3}) = 325,8091 \frac{g}{mol}$$

$$Cantidad\ de\ La_2O_3 = \frac{g * M_{La_2O_3} * CE_{La_2O_3}}{(M_{LSMNiO} * CE_{LSMNiO})}$$

$$= \frac{3g * 325,8091 \frac{g}{mol} * 0,75mol}{621,5523 \frac{g}{mol} * 1\ mol} = 1,1794\ g$$

- Para el caso del La_2O_3 y el $SrCO_3$ se pesó un adicional del 15% del valor calculado antes de someterse a un tratamiento térmico previo a 1000 y 500 °C respectivamente durante 1 h en la isoterma y el valor calculado se tuvo en cuenta para pesar a una temperatura de 250 °C después de dicha calcinación, de este modo se evitan los problemas de hidratación y carbonatación.
- Para el cálculo de Mn_2O_3 y NiO se debe tener en cuenta que el precursor inicial es Mn_2CO_3 y $NiCO_3$ por tanto no se considera el 15% adicional sino

el factor de conversión de carbonato a óxido asumiendo que esta transformación va a suceder en el proceso de síntesis. Para esto, se debe hacer una calcinación preliminar a 700 °C/4h al carbonato para obtener el óxido y posteriormente se pesa este valor, la medición se hace por triplicado para asegurar el valor.

$$\text{cantidad de } Mn_2O_3 \text{ calculada con el proceso anterior} = 0,5715 \text{ g}$$

$$\text{Peso } Mn_2CO_3 \text{ antes de calcinación promedio} = 1,1125 \text{ g}$$

$$\text{Peso } Mn_2O_3 \text{ después de calcinación promedio} = 0,7406 \text{ g}$$

$$\text{relación } \frac{Mn_2CO_3}{Mn_2O_3} = 1,5020$$

$$\text{Cantidad de precursor } Mn_2CO_3 \text{ a pesar} = 0,5715 \text{ g} * 1,5020 = 0,8584 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de precursor } NiCO_3 \text{ a pesar} = 0,3040 \text{ g}$$

Para calcular la cantidad de ácido cítrico se toma la relación molar 3:1 entre ácido cítrico/ moles totales de los cationes de su compuesto, convertida a gramos con el peso molecular del ácido cítrico.

$$\text{cationes procedentes del } La_2O_3 = \frac{0,75 \text{ mol} * 3 \text{ g}}{1 \text{ mol} * \frac{621,5523 \text{ g}}{\text{mol}}} = 0,00362 \text{ mol}$$

$$= 0,00362 \text{ mol} * 2 = 0,00724 \text{ mol (cationes } La^{+3})$$

$$\text{se hace lo mismo para los cationes } Sr^{+2} \text{ } Ni^{+2} \text{ y } Mn^{+2}$$

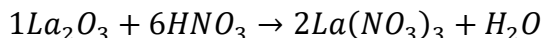
$$\text{suma de moles de cationes} = 0,02458 \text{ mol}$$

$$\text{Ácido cítrico} = 0,02458 \text{ mol} * \frac{192,1235 \text{ g}}{\text{mol}} * 3 = 14,1672 \text{ g}$$

La cantidad de ácido nítrico se calcula con los moles de cada precursor (carbonato u óxido) puestos en la reacción de conversión a nitrato, esta cantidad molar será convertida a mililitros con la densidad del ácido nítrico que describe proveedor y

tener en cuenta la pureza del mismo. El valor que se toma es el calculado más un exceso que será lo necesario para disolver y evitar la precipitación de los precursores.

para el caso del La_2O_3 la reaccion de conversión a nitrato



$$0.00362 \text{ mol } La_2O_3 \text{ necesarios} * 6 \frac{\text{mol } HNO_3}{\text{mol } La_2O_3} = 0,02172 \text{ mol } HNO_3$$

$$0,02172 \text{ mol } HNO_3 * 63,0182 \frac{g}{\text{mol}} = 1,3686 \text{ g } HNO_3$$

$$1,3686 \text{ g } HNO_3$$

se hace lo mismo para los otros compuestos

$$\text{cantidad total de } HNO_3 = 4,0069 \frac{g_{\text{totales } HNO_3}}{0,65(\text{pureza})} = 6,1645 \text{ g } HNO_3$$

$$= \frac{6,1645 \text{ g } HNO_3}{1,39 \frac{g}{\text{mL}}} = 4,4349 \text{ mL} + \text{exceso}$$

Por último, para la cantidad de etilenglicol se tiene en cuenta 1,5 mL de etilenglicol por gramo de muestra que se desea preparar

$$\text{cantidad de etilenglicol} = 1,5 \frac{\text{mL}}{g} * 3g = 4,5 \text{ mL}$$

ANEXO B. Programa cromatografía.

El método utilizado en el programa PeakSimple durante la reacción se describe a continuación:

Figura B1. Programa de temperatura canal 1.

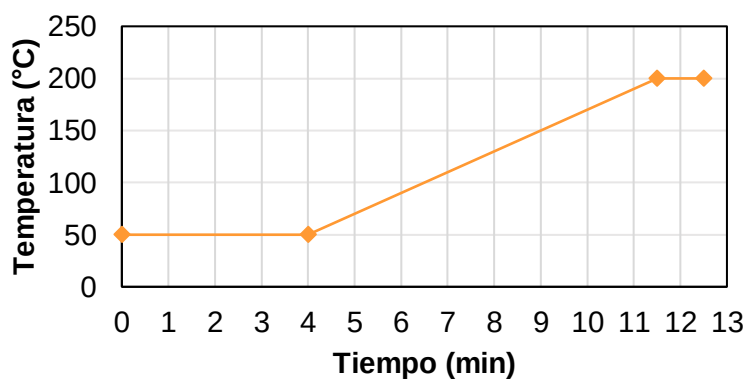


Figura B2. Programa de presión canal 2.

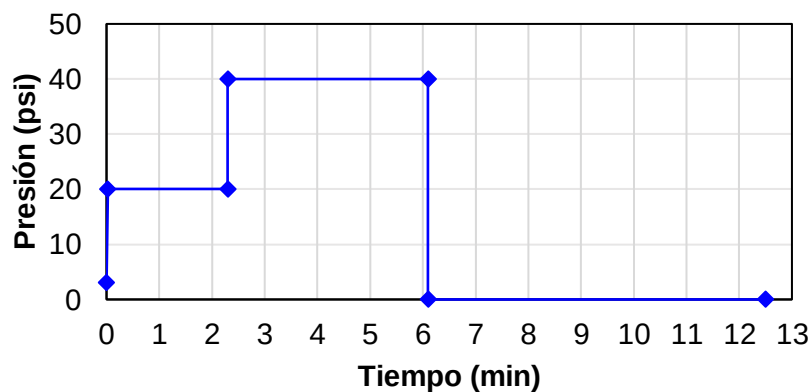


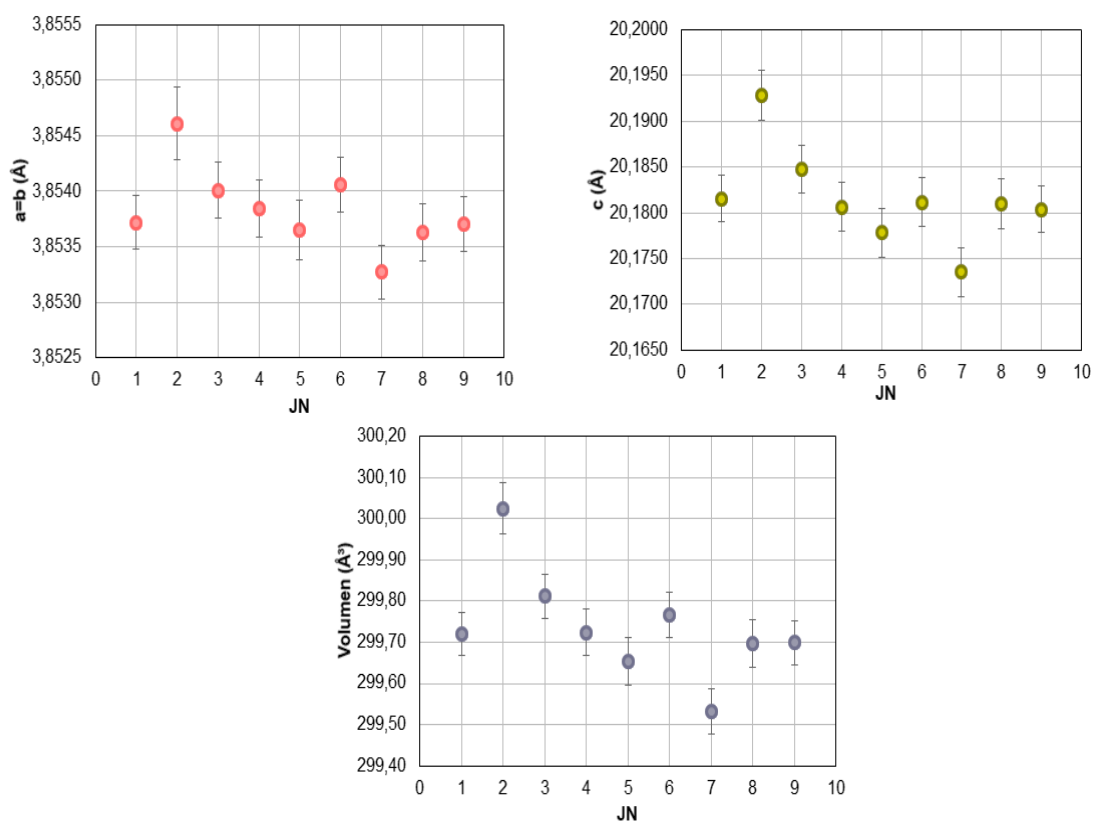
Tabla B1. Tabla de eventos.

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. Comparación estadística de los parámetros de red obtenidos durante las síntesis.

Durante el proceso de elaboración del material se realizaron 9 síntesis, las cuales fueron analizadas individualmente por medición DRX. Los parámetros refinados con sus respectivos factores de error se muestran a continuación.

Figura C1. Gráficos comparativa del parámetro de refinamiento $a=b$, c y el volumen de la celda



ANEXO D. Resultados de DRX para las reducciones del material

Resultados DRX para reducciones en el Horno del laboratorio 306 del parque tecnológico Guatiguará

Se realizaron las reducciones del material a las tres temperaturas y los tres tiempos descritos en la metodología en el horno tubular grande del laboratorio 306 del edificio de Investigaciones del Parque tecnológico Guatiguará. El material obtenido se analizó por DRX y el resultado se muestra en la Figura D1 para las reducciones a 750 °C, Figura D2 para las reducciones a 800 °C y en la Figura D3 las reducciones a 850 °C. En las figuras aparece como patrón de comparación la muestra inicial LSMNiO.

Figura D1. Resultados reducciones a 750 °C en el H.G-Lab 306

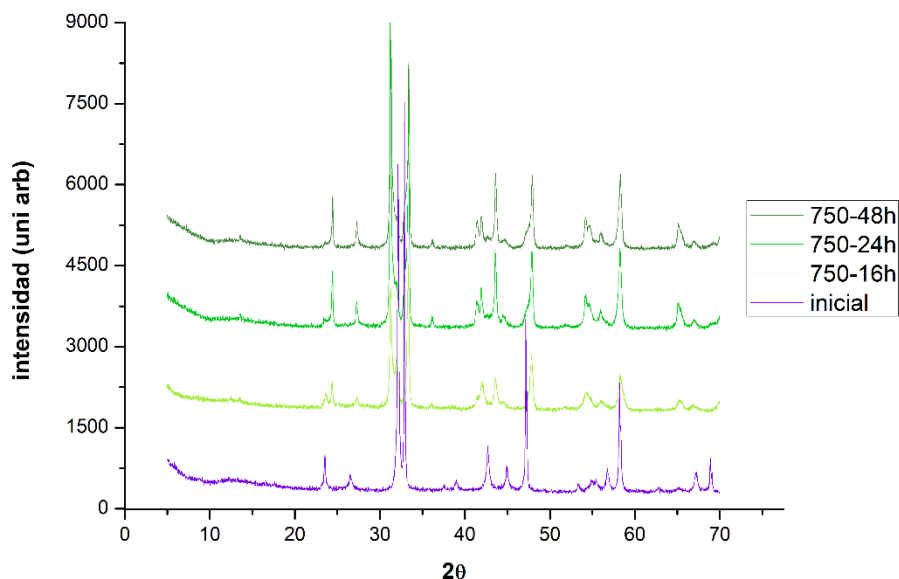


Figura D2. Resultados reducciones a 800 °C en el H.G-Lab 306

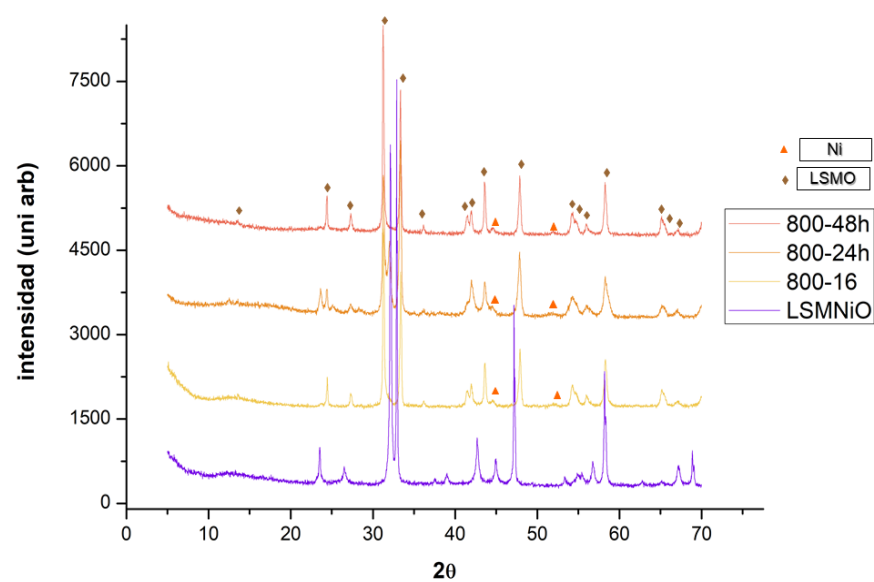
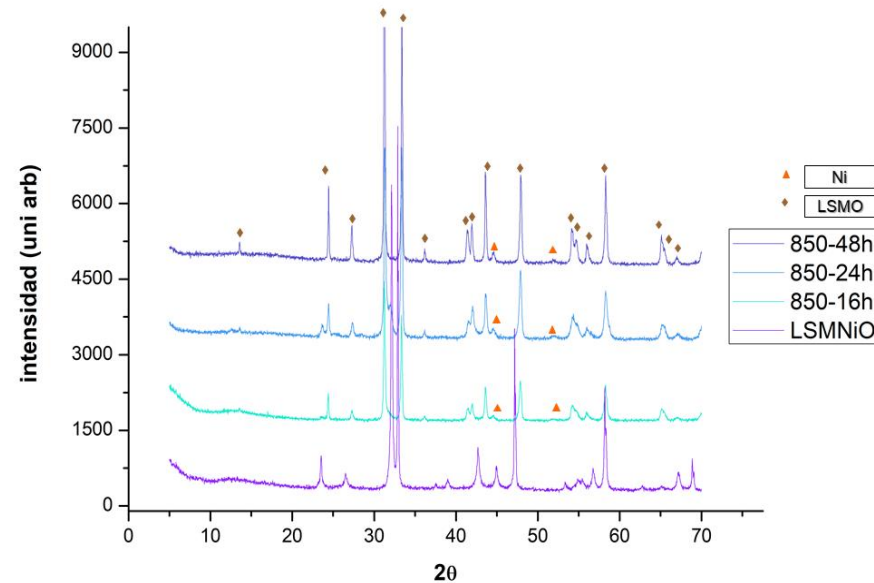


Figura D3. Resultados reducciones a 850 °C en el H.G-Lab 306



Para el caso de 800 y 850 °C se encuentran señalados los picos que representan cada fase, ya que como se logra ver en los difractogramas, a estas dos temperaturas en el horno descrito, el material logra la formación de las dos fases.

Resultados DRX para la validación de reducciones

Para la validación de los resultados obtenidos en las reducciones del material en el parque tecnológico Guatiguará y lo desarrollado paralelamente en la UPV, se compararon los parámetros del refinamiento Rietveld para el sistema de dos fases, teniendo en cuenta la organización individual de cada una de ellas. El programa utilizado fue JANA2006 y los resultados se encuentran en la Tabla D1.

Como se describe en el análisis, la validación se realizó para la reducción a 750 °C/16 h, en la Figura D4 y Figura D5 se logran ver los perfiles de los refinamientos para las reducciones realizadas en Colombia y en España respectivamente.

Figura D4. Refinamiento de estructura con dos fases obtenida en reducción a 750 °C/16 h en el horno de catálisis en el laboratorio 305 del parque Tecnológico de Guatiguará.

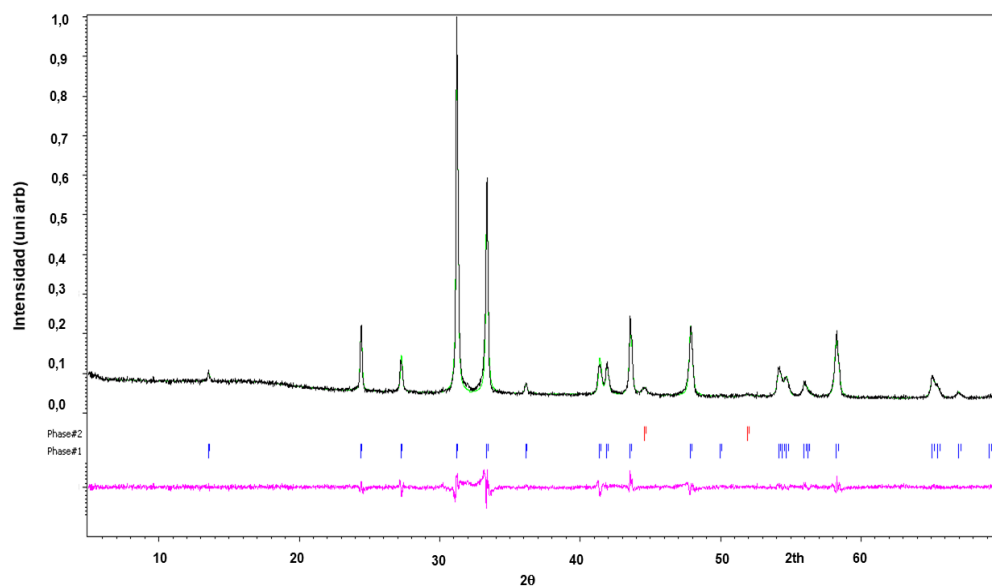
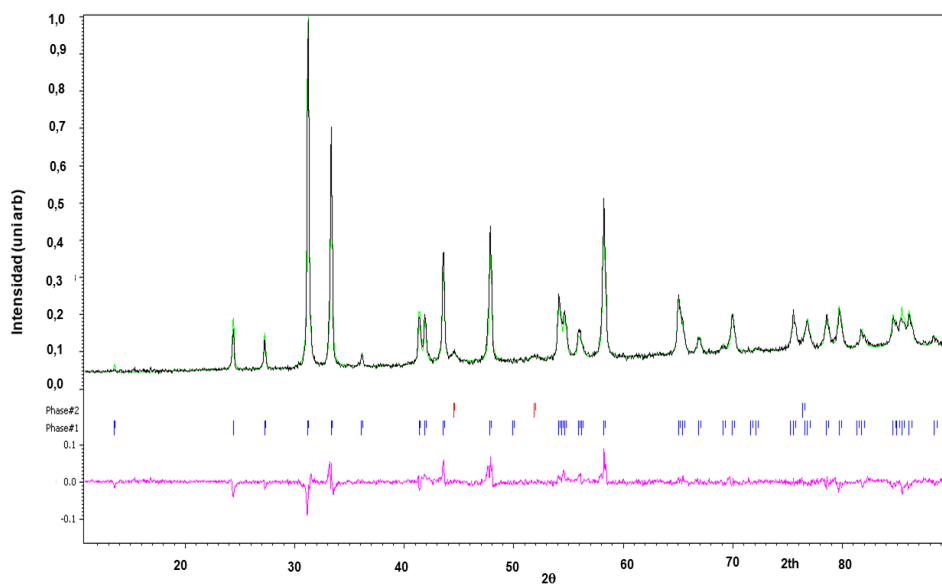


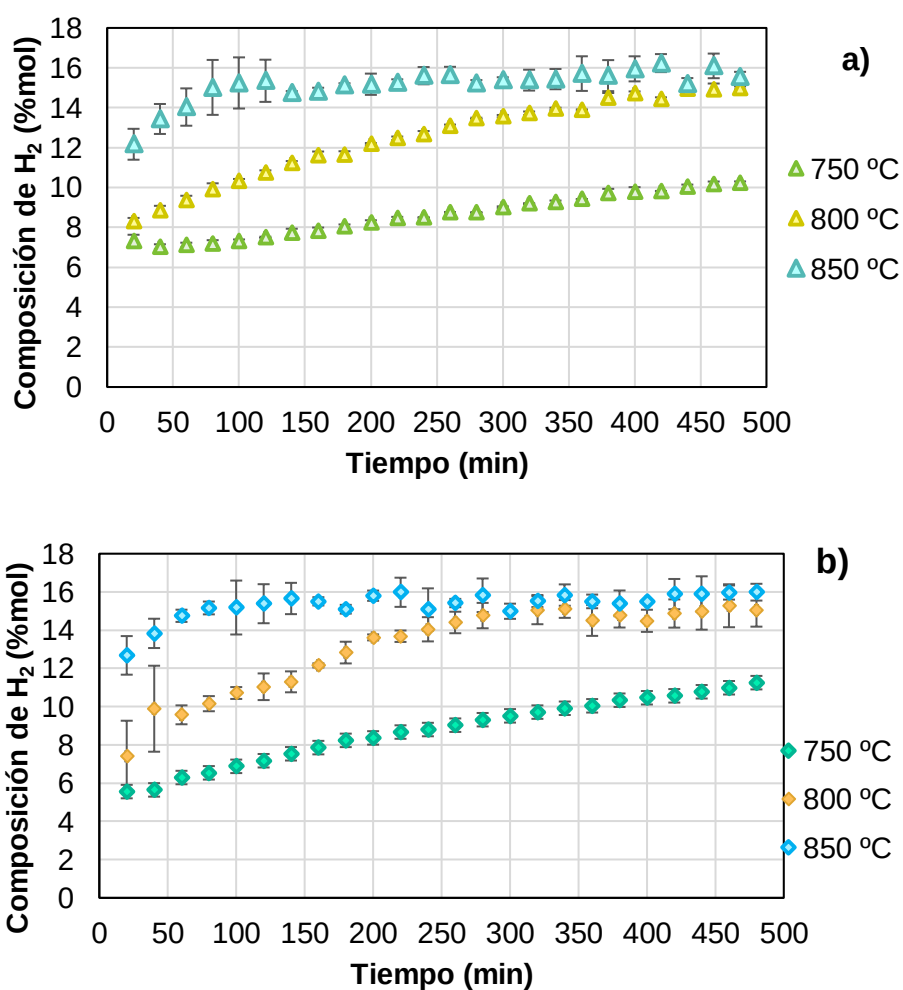
Figura D5. Refinamiento de estructura con dos fases obtenida en reducción a 750 °C/16 h en la UPV



ANEXO E. Composición de los productos CO, CO₂ y H₂ en las reacciones a diferentes tiempos de reducción

En las Figuras E1, E2 y E3 se aprecia el comportamiento de las composiciones de los productos de la reacción de reformado a los diferentes tiempos de reducción del material para cada temperatura.

Figura E1. Composición molar del H₂ para los distintos valores de reducción a) reducción a 16 h b) reducción a 24 h y c) reducción a 48 h.



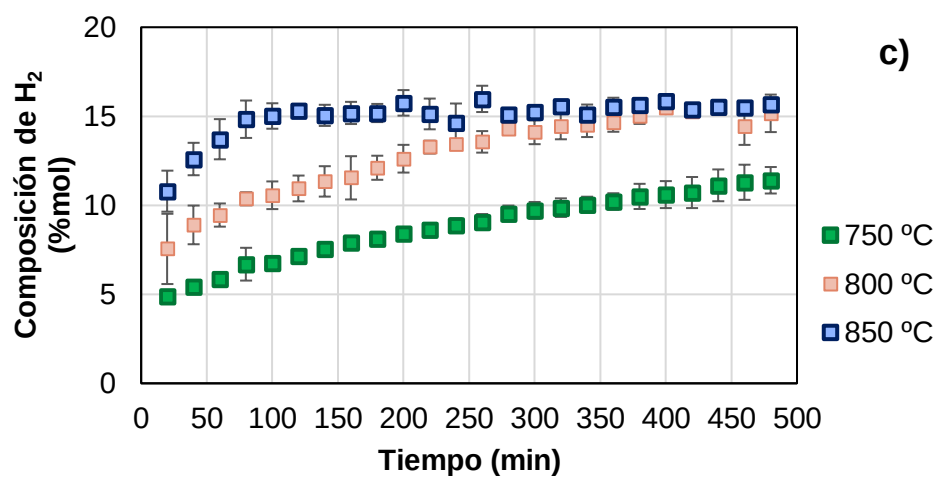
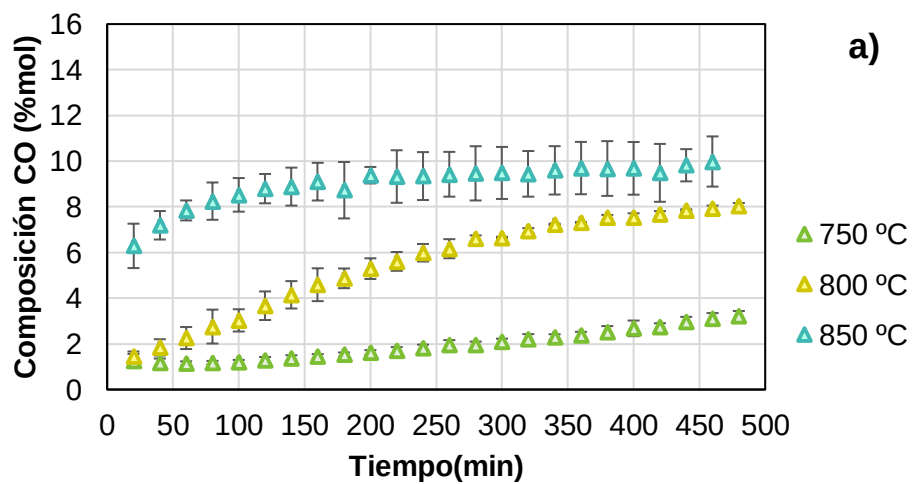


Figura E2. Composición molar del CO para los distintos valores de reducción **a)** reducción a 16 h **b)** reducción a 24 h y **c)** reducción a 48 h.



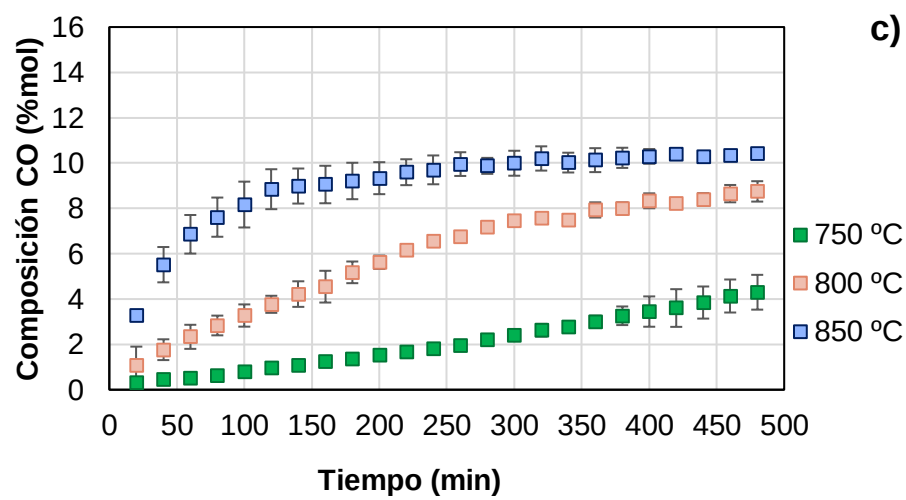
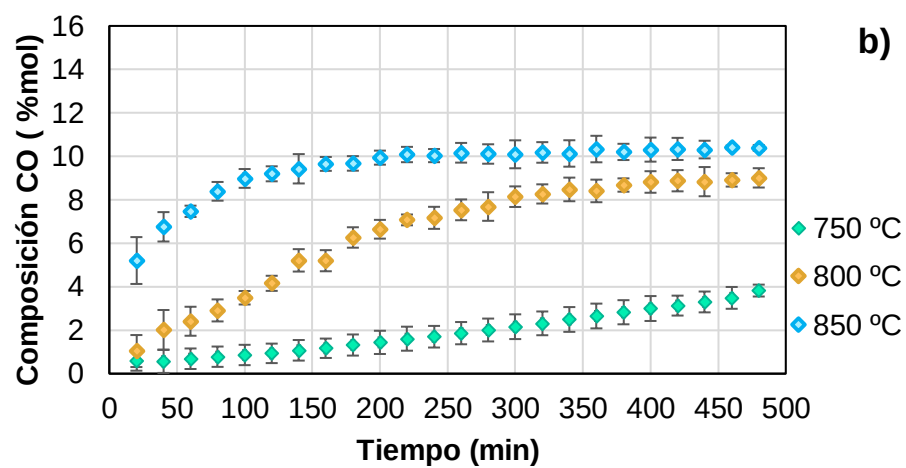
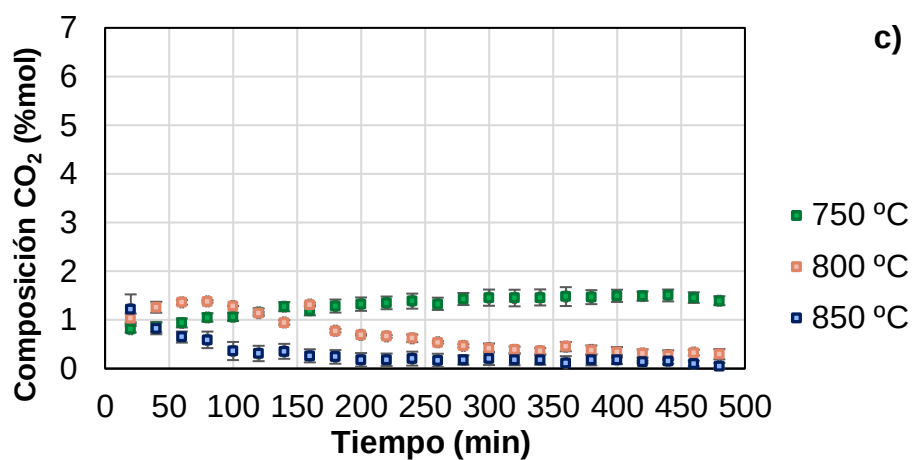
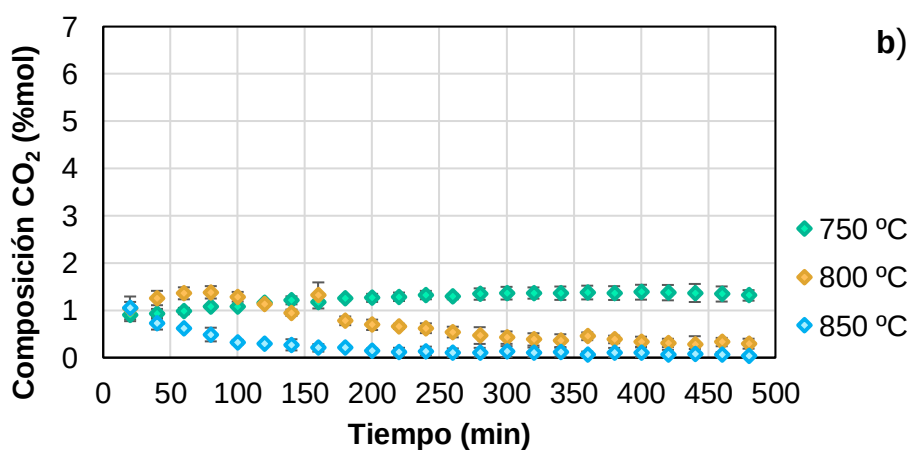
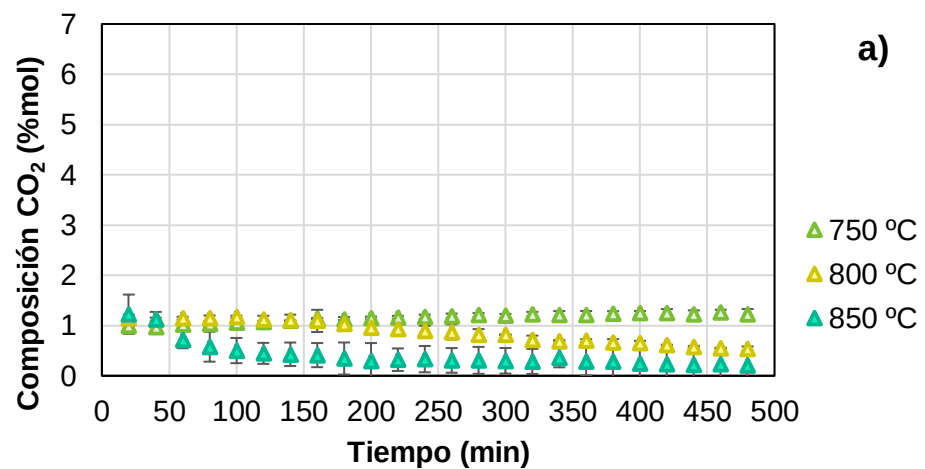


Figura E3. Composición del CO₂ para los distintos valores de reducción **a)** reducción a 16 h **b)** reducción a 24 h y **c)** reducción a 48 h.



ANEXO F. Análisis estadístico con el programa Statgraphics para los resultados de conversión de CH₄ y las composiciones de los productos de la reacción de reformado CO, H₂ y CO₂ para las reacciones a 850 °C

A continuación, se muestran una serie de imágenes tomadas al resultado calculado por el programa Statgraphic, en donde se ingresaron los valores obtenidos en las pruebas catalíticas y sus duplicados. A estos datos cuales se les realizó un análisis ANOVA, para determinar la variación de los parámetros obtenidos desde el minuto 200, donde gráficamente se logra ver que inicia la aparente estabilidad en los datos.

Análisis estadístico para la conversión de CH₄

- a) Análisis a los datos de conversión del CH₄ desde el minuto 200 minuto en reacción de a 850 °C, para el material reducido por 16 h.

ANOVA Simple - Conversión por Tiempo

Variable dependiente: Conversión ((%))

Factor: Tiempo ((min))

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para Conversión

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	13,1851	0,0775696	0,588315%	13,1302	13,2399	0,1097
220	2	14,1972	1,30999	9,22707%	13,2709	15,1235	1,8526
240	2	14,2579	1,30779	9,17245%	13,3331	15,1826	1,8495
260	2	14,1886	1,1301	7,96483%	13,3895	14,9877	1,5982
280	2	14,258	1,3167	9,23487%	13,3269	15,189	1,8621
300	2	14,331	1,2595	8,78863%	13,4404	15,2216	1,7812
320	2	14,3424	1,16255	8,10569%	13,5204	15,1645	1,6441
340	2	14,3456	1,27315	8,87479%	13,4454	15,2459	1,8005
360	2	14,5165	1,33452	9,19317%	13,5728	15,4601	1,8873
380	2	14,6161	1,40177	9,59058%	13,6249	15,6073	1,9824
400	2	14,6305	1,41577	9,67683%	13,6294	15,6316	2,0022
420	2	14,6099	1,48429	10,1595%	13,5603	15,6594	2,0991
440	2	14,1693	0,555927	3,92346%	13,7762	14,5624	0,7862
460	2	14,8964	1,33226	8,94353%	13,9543	15,8384	1,8841
480	2	15,015	0,925037	6,16075%	14,3609	15,6691	1,3082
Total	30	14,3706	0,960717	6,68529%	13,1302	15,8384	2,7082

Tabla ANOVA para Conversión por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4,87125	14	0,347946	0,24	0,9947
Intra grupos	21,8951	15	1,45967		
Total (Corr.)	26,7663	29			

- b) Análisis a los datos de conversión del CH₄ desde el minuto 200 minuto en reacción de a 850 °C, para el material reducido por 24 h.

ANOVA Simple - Conversión por Tiempo

Variable dependiente: Conversión ((%))

Factor: Tiempo ((min))

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para Conversión

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	14,8475	0,427729	2,88082%	14,545	15,1499	0,6049
220	2	15,0458	0,591707	3,93271%	14,6274	15,4642	0,8368
240	2	14,8334	0,556352	3,75067%	14,44	15,2268	0,7868
260	2	15,0447	0,62091	4,12712%	14,6056	15,4837	0,8781
280	2	15,0377	0,709582	4,71867%	14,536	15,5395	1,0035
300	2	14,856	0,966049	6,50276%	14,1729	15,5391	1,3662
320	2	15,0861	0,633143	4,19687%	14,6384	15,5338	0,8954
340	2	15,1069	0,880419	5,82794%	14,4843	15,7294	1,2451
360	2	15,2762	0,77902	5,09958%	14,7253	15,827	1,1017
380	2	15,0709	0,567807	3,76757%	14,6694	15,4724	0,803
400	2	15,2682	0,650821	4,26259%	14,808	15,7284	0,9204
420	2	15,3414	0,759928	4,95346%	14,804	15,8787	1,0747
440	2	15,3131	0,607758	3,96889%	14,8833	15,7428	0,8595
460	2	15,4501	0,116602	0,754702%	15,3676	15,5325	0,1649
480	2	15,3521	0,256114	1,66827%	15,171	15,5332	0,3622
Total	30	15,1287	0,501857	3,31726%	14,1729	15,8787	1,7058

Tabla ANOVA para Conversión por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1,08418	14	0,0774415	0,19	0,9984
Intra grupos	6,21979	15	0,414652		
Total (Corr.)	7,30397	29			

- c) Análisis a los datos de conversión del CH₄ desde el minuto 200 en reacción a 850 °C, para el material reducido por 48 h.

ANOVA Simple - Conversión por Tiempo

Variable dependiente: Conversión ((%))

Factor: Tiempo ((min))

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para Conversión

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	14,0884	0,677833	4,81128%	13,6091	14,5677	0,9586
220	2	14,2882	0,814021	5,69716%	13,7126	14,8638	1,1512
240	2	14,3771	0,884378	6,15132%	13,7517	15,0024	1,2507
260	2	14,7124	0,410122	2,78759%	14,4224	15,0024	0,58
280	2	14,9197	0,684833	4,59014%	14,4354	15,4039	0,9685
300	2	14,8615	0,606768	4,08281%	14,4325	15,2906	0,8581
320	2	15,191	0,586686	3,86208%	14,7761	15,6058	0,8297
340	2	14,8071	0,347755	2,34857%	14,5612	15,053	0,4918
360	2	15,0613	0,808435	5,36761%	14,4897	15,633	1,1433
380	2	15,0104	0,557907	3,7168%	14,6159	15,4049	0,789
400	2	15,1037	0,358503	2,37361%	14,8502	15,3572	0,507
420	2	15,0832	0,239992	1,59112%	14,9135	15,2529	0,3394
440	2	15,0612	0,206617	1,37185%	14,9151	15,2073	0,2922
460	2	15,219	0,110309	0,724809%	15,141	15,297	0,156
480	2	15,4364	0,17211	1,11496%	15,3147	15,5581	0,2434
Total	30	14,8814	0,542372	3,64464%	13,6091	15,633	2,0239

Tabla ANOVA para Conversión por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3,92071	14	0,280051	0,91	0,5666
Intra grupos	4,61014	15	0,307343		
Total (Corr.)	8,53085	29			

- d) Análisis a los datos para el valor promedio de conversión del CH₄ para cada tiempo de reducción, en reacción de a 850 °C.

ANOVA Simple - Conversión por Tiempo

Variable dependiente: Conversión ((%))

Factor: Tiempo ((h))

Número de observaciones: 6

Número de niveles: 3

Resumen Estadístico para Conversión

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
16	2	14,3706	1,15244	8,01945%	13,5557	15,1855	1,6298
24	2	15,1287	0,608324	4,02101%	14,6985	15,5588	0,8603
48	2	14,8813	0,483025	3,24584%	14,5398	15,2229	0,6831
Total	6	14,7935	0,711234	4,80774%	13,5557	15,5588	2,0031

Tabla ANOVA para Conversión por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,597775	2	0,298888	0,46	0,6673
Intra grupos	1,93149	3	0,643832		
Total (Corr.)	2,52927	5			

- e) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al CO, desde el minuto 200 en reacción de a 850 °C, para el material reducido por 16 h.

ANOVA Simple - CO por Tiempo

Variable dependiente: CO ([%mol])

Factor: Tiempo ([min])

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para CO							
Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	8,72645	0,360837	4,13498%	8,4713	8,9816	0,5103
220	2	9,3841	1,15004	12,2552%	8,5709	10,1973	1,6264
240	2	9,3253	1,04864	11,2451%	8,5838	10,0668	1,483
260	2	9,3457	0,98104	10,4972%	8,652	10,0394	1,3874
280	2	9,42465	1,18829	12,6084%	8,5844	10,2649	1,6805
300	2	9,4648	1,13872	12,0312%	8,6596	10,27	1,6104
320	2	9,48255	0,99893	10,5344%	8,7762	10,1889	1,4127
340	2	9,44305	1,05889	11,2135%	8,6943	10,1918	1,4975
360	2	9,59585	1,14615	11,9442%	8,7854	10,4063	1,6209
380	2	9,6958	1,19897	12,3659%	8,848	10,5436	1,6956
400	2	9,6766	1,15315	11,9169%	8,8612	10,492	1,6308
420	2	9,6835	1,26629	13,0767%	8,7881	10,5789	1,7908
440	2	9,4862	0,705551	7,43766%	8,9873	9,9851	0,9978
460	2	9,8182	1,09884	11,1919%	9,0412	10,5952	1,554
480	2	9,98335	0,901066	9,02569%	9,3462	10,6205	1,2743
Total	30	9,50241	0,80499	8,47144%	8,4713	10,6205	2,1492

Tabla ANOVA para CO por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,24794	14	0,160567	0,15	0,9996
Intra grupos	16,5443	15	1,10296		
Total (Corr.)	18,7923	29			

- f) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al CO, desde el minuto 200 en reacción a 850 °C, para el material reducido por 24 h.

ANOVA Simple - co por tiempo

Variable dependiente: co

Factor: tiempo

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para co

tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	9,9396	0,322724	3,24685%	9,7114	10,1678	0,4564
220	2	10,0819	0,352705	3,4984%	9,8325	10,3313	0,4988
240	2	10,0326	0,30151	3,00531%	9,8194	10,2458	0,4264
260	2	10,1629	0,453397	4,46129%	9,8423	10,4835	0,6412
280	2	10,107	0,446962	4,42233%	9,7909	10,423	0,6321
300	2	10,0923	0,642831	6,36955%	9,6377	10,5468	0,9091
320	2	10,1787	0,47362	4,65305%	9,8438	10,5136	0,6698
340	2	10,1313	0,608536	6,0065%	9,701	10,5616	0,8606
360	2	10,3345	0,609597	5,89869%	9,9034	10,7655	0,8621
380	2	10,2023	0,373494	3,66088%	9,9382	10,4664	0,5282
400	2	10,3084	0,553382	5,36826%	9,9171	10,6997	0,7826
420	2	10,3402	0,509329	4,92574%	9,98	10,7003	0,7203
440	2	10,3109	0,406162	3,93915%	10,0237	10,5981	0,5744
460	2	10,4117	0,0842871	0,809542%	10,3521	10,4713	0,1192
480	2	10,3855	0,128693	1,23916%	10,2945	10,4765	0,182
Total	30	10,2013	0,350034	3,43127%	9,6377	10,7655	1,1278

Tabla ANOVA para co por tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,555143	14	0,0396531	0,20	0,9978
Intra grupos	2,99805	15	0,19987		
Total (Corr.)	3,5532	29			

- g) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al CO, desde el minuto 200 en reacción a 850 °C, para el material reducido por 48 h

ANOVA Simple - CO por TIEMPO

Variable dependiente: CO

Factor: TIEMPO

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para CO

TIEMPO	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	9,3323	0,704985	7,55425%	8,8338	9,8308	0,997
220	2	9,59585	0,571554	5,95627%	9,1917	10,0	0,8083
240	2	9,69935	0,636184	6,55904%	9,2495	10,1492	0,8997
260	2	9,9537	0,523542	5,25977%	9,5835	10,3239	0,7404
280	2	9,8759	0,352563	3,56994%	9,6266	10,1252	0,4986
300	2	9,9915	0,550412	5,5088%	9,6023	10,3807	0,7784
320	2	10,2026	0,535633	5,25%	9,8238	10,5813	0,7575
340	2	10,0196	0,436497	4,35645%	9,7109	10,3282	0,6173
360	2	10,128	0,528633	5,21952%	9,7542	10,5018	0,7476
380	2	10,2305	0,444275	4,34267%	9,9163	10,5446	0,6283
400	2	10,2939	0,323784	3,14538%	10,065	10,5229	0,4579
420	2	10,3846	0,169352	1,63081%	10,2648	10,5043	0,2395
440	2	10,2835	0,118723	1,15451%	10,1995	10,3674	0,1679
460	2	10,3423	0,0129401	0,125118%	10,3331	10,3514	0,0183
480	2	10,4264	0,089944	0,862656%	10,3628	10,49	0,1272
Total	30	10,0507	0,448992	4,4673%	8,8338	10,5813	1,7475

Tabla ANOVA para CO por TIEMPO

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,80633	14	0,200452	0,99	0,5057
Intra grupos	3,03989	15	0,20266		
Total (Corr.)	5,84623	29			

- h) Análisis a los datos promedio de composición a la salida correspondiente al CO para cada tiempo de reducción, en reacción a 850 °C.

ANOVA Simple - CO por Tiempo

Variable dependiente: CO ([%mol])

Factor: Tiempo ([h])

Número de observaciones: 6

Número de niveles: 3

Resumen Estadístico para CO

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
16	2	9,50245	1,02637	10,8011%	8,7767	10,2282	1,4515
24	2	10,2013	0,417759	4,09515%	9,9059	10,4967	0,5908
48	2	10,0507	0,398172	3,96165%	9,7691	10,3322	0,5631
Total	6	9,91813	0,620897	6,26022%	8,7767	10,4967	1,72

Tabla ANOVA para CO por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,541073	2	0,270537	0,59	0,6100
Intra grupos	1,38649	3	0,462163		
Total (Corr.)	1,92756	5			

- i) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al CO₂, desde el minuto 200 en reacción a 850 °C para el material reducido por 16h

ANOVA Simple - CO₂ por Tiempo

Variable dependiente: CO₂

Factor: Tiempo

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para CO₂

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	0,2932	0,357937	122,08%	0,0401	0,5463	0,5062
220	2	0,32025	0,223941	69,9268%	0,1619	0,4786	0,3167
240	2	0,33125	0,261842	79,0465%	0,1461	0,5164	0,3703
260	2	0,3058	0,245507	80,2837%	0,1322	0,4794	0,3472
280	2	0,30705	0,267781	87,211%	0,1177	0,4964	0,3787
300	2	0,2985	0,254417	85,2318%	0,1186	0,4784	0,3598
320	2	0,2859	0,249326	87,2074%	0,1096	0,4622	0,3526
340	2	0,35795	0,189858	53,0404%	0,2237	0,4922	0,2685
360	2	0,2881	0,280014	97,1934%	0,0901	0,4861	0,396
380	2	0,28075	0,319259	113,716%	0,055	0,5065	0,4515
400	2	0,23775	0,307521	129,346%	0,0203	0,4552	0,4349
420	2	0,2263	0,293591	129,735%	0,0187	0,4339	0,4152
440	2	0,2242	0,313673	139,907%	0,0024	0,446	0,4436
460	2	0,22995	0,300025	130,474%	0,0178	0,4421	0,4243
480	2	0,2111	0,257811	122,127%	0,0288	0,3934	0,3646
Total	30	0,27987	0,204473	73,0599%	0,0024	0,5463	0,5439

Tabla ANOVA para CO₂ por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,054744	14	0,00391028	0,05	1,0000
Intra grupos	1,15772	15	0,0771813		
Total (Corr.)	1,21246	29			

- j) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al CO₂, desde el minuto 200 en reacción a 850 °C para el material reducido por 24h

ANOVA Simple - CO2 por Tiempo

Variable dependiente: CO2 (%mol)

Factor: Tiempo (min)

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para CO2

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	0,14935	0,0433456	29,0229%	0,1187	0,18	0,0613
220	2	0,1176	0,0907925	77,2045%	0,0534	0,1818	0,1284
240	2	0,1375	0,0951766	69,2193%	0,0702	0,2048	0,1346
260	2	0,10235	0,0925603	90,4351%	0,0369	0,1678	0,1309
280	2	0,1003	0,106773	106,454%	0,0248	0,1758	0,151
300	2	0,1274	0,1154	90,5807%	0,0458	0,209	0,1632
320	2	0,10455	0,109531	104,764%	0,0271	0,182	0,1549
340	2	0,11445	0,0942573	82,3568%	0,0478	0,1811	0,1333
360	2	0,06595	0,0624375	94,674%	0,0218	0,1101	0,0883
380	2	0,10255	0,102884	100,326%	0,0298	0,1753	0,1455
400	2	0,109	0,108329	99,3842%	0,0324	0,1856	0,1532
420	2	0,0684	0,0961665	140,594%	0,0004	0,1364	0,136
440	2	0,076	0,107339	141,235%	0,0001	0,1519	0,1518
460	2	0,06325	0,0543765	85,9708%	0,0248	0,1017	0,0769
480	2	0,03855	0,0225567	58,5129%	0,0226	0,0545	0,0319
Total	30	0,09848	0,0718962	73,0058%	0,0001	0,209	0,2089

Tabla ANOVA para CO2 por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0261016	14	0,0018644	0,23	0,9999
Intra grupos	0,123801	15	0,00825341		
Total (Corr.)	0,149903	29			

- k) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al CO₂, desde el minuto 200 en reacción a 850 °C para el material reducido por 48h

ANOVA Simple - CO2 por tiempo

Variable dependiente: CO2

Factor: tiempo

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	0,25475	0,138664	54,4313%	0,1567	0,3528	0,1961
220	2	0,2338	0,127421	54,4998%	0,1437	0,3239	0,1802
240	2	0,22515	0,143048	63,5344%	0,124	0,3263	0,2023
260	2	0,15045	0,136967	91,0379%	0,0536	0,2473	0,1937
280	2	0,20155	0,0972272	48,2397%	0,1328	0,2703	0,1375
300	2	0,15985	0,135977	85,0651%	0,0637	0,256	0,1923
320	2	0,1077	0,114976	106,755%	0,0264	0,189	0,1626
340	2	0,14415	0,10246	71,0786%	0,0717	0,2166	0,1449
360	2	0,1073	0,14524	135,359%	0,0046	0,21	0,2054
380	2	0,08875	0,109248	123,096%	0,0115	0,166	0,1545
400	2	0,0875	0,0940452	107,48%	0,021	0,154	0,133
420	2	0,0432	0,0271529	62,8539%	0,024	0,0624	0,0384
440	2	0,0759	0,0544472	71,7355%	0,0374	0,1144	0,077
460	2	0,0615	0,0585484	95,2007%	0,0201	0,1029	0,0828
480	2	0,0507	0,063781	125,801%	0,0056	0,0958	0,0902
Total	30	0,132817	0,104245	78,4879%	0,0046	0,3528	0,3482

Tabla ANOVA para CO2 por tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,135725	14	0,00969465	0,81	0,6503
Intra grupos	0,179418	15	0,0119612		
Total (Corr.)	0,315143	29			

- l) Análisis a los datos promedio de composición a la salida correspondiente al CO₂ para cada tiempo de reducción, en reacción a 850 °C.

ANOVA Simple - CO2 por Tiempo

Variable dependiente: CO2

Factor: Tiempo

Número de observaciones: 6

Número de niveles: 3

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
16	2	0,1328	0,103238	77,7391%	0,0598	0,2058	0,146
24	2	0,0985	0,0868327	88,155%	0,0371	0,1599	0,1228
48	2	0,27985	0,274852	98,2142%	0,0855	0,4742	0,3887
Total	6	0,170383	0,161782	94,9518%	0,0371	0,4742	0,4371

Tabla ANOVA para CO2 por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0371253	2	0,0185627	0,59	0,6063
Intra grupos	0,0937418	3	0,0312473		
Total (Corr.)	0,130867	5			

- m) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al H₂O, desde el minuto 200 en reacción a 850 °C para el material reducido por 16h

ANOVA Simple - H2 por Tiempo

Variable dependiente: H2 ([%mol])

Factor: Tiempo (min)

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para H2

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	15,1777	0,532451	3,50812%	14,8012	15,5542	0,753
220	2	15,2531	0,170908	1,12048%	15,1322	15,3739	0,2417
240	2	15,6072	0,432254	2,76959%	15,3015	15,9128	0,6113
260	2	15,6469	0,404182	2,58315%	15,3611	15,9327	0,5716
280	2	15,2403	0,145452	0,954393%	15,1374	15,3431	0,2057
300	2	15,3798	0,147361	0,958147%	15,2756	15,484	0,2084
320	2	15,3836	0,523047	3,40002%	15,0138	15,7535	0,7397
340	2	15,4351	0,508268	3,29294%	15,0757	15,7945	0,7188
360	2	15,7108	0,868256	5,52651%	15,0968	16,3247	1,2279
380	2	15,6089	0,777747	4,98273%	15,0589	16,1588	1,0999
400	2	15,9498	0,628689	3,94168%	15,5052	16,3943	0,8891
420	2	16,2369	0,451912	2,78325%	15,9173	16,5564	0,6391
440	2	15,198	0,289419	1,90432%	14,9934	15,4027	0,4093
460	2	16,0973	0,616385	3,82911%	15,6615	16,5332	0,8717
480	2	15,5689	0,231012	1,48381%	15,4055	15,7322	0,3267
Total	30	15,5663	0,480118	3,08435%	14,8012	16,5564	1,7552

Tabla ANOVA para H2 por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,97188	14	0,212277	0,86	0,6106
Intra grupos	3,713	15	0,247533		
Total (Corr.)	6,68488	29			

- n) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al H₂O, desde el minuto 200 en reacción a 850 °C para el material reducido por 24h

ANOVA Simple - H2 por Tiempo

Variable dependiente: H2 (%mol)

Factor: Tiempo (min)

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para H2

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	15,803	0,268983	1,7021%	15,6128	15,9932	0,3804
220	2	15,9821	0,762827	4,77301%	15,4427	16,5215	1,0788
240	2	15,085	1,10132	7,30073%	14,3063	15,8638	1,5575
260	2	15,4188	0,217647	1,41157%	15,2649	15,5727	0,3078
280	2	15,8259	0,878509	5,55109%	15,2047	16,4471	1,2424
300	2	14,99	0,397253	2,65012%	14,7091	15,2709	0,5618
320	2	15,522	0,31445	2,02584%	15,2996	15,7443	0,4447
340	2	15,8363	0,558261	3,52521%	15,4415	16,231	0,7895
360	2	15,5043	0,356453	2,29905%	15,2523	15,7564	0,5041
380	2	15,4031	0,673095	4,36988%	14,9271	15,879	0,9519
400	2	15,4996	0,0469519	0,302923%	15,4664	15,5328	0,0664
420	2	15,8859	0,792384	4,98797%	15,3256	16,4462	1,1206
440	2	15,8938	0,924118	5,81435%	15,2403	16,5472	1,3069
460	2	15,9696	0,370736	2,32152%	15,7074	16,2317	0,5243
480	2	15,9866	0,43876	2,74456%	15,6763	16,2968	0,6205
Total	30	15,6404	0,543438	3,47458%	14,3063	16,5472	2,2409

Tabla ANOVA para H2 por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,91564	14	0,20826	0,55	0,8622
Intra grupos	5,64879	15	0,376586		
Total (Corr.)	8,56444	29			

- o) Análisis a los datos de composición a la salida correspondiente al H₂O, desde el minuto 200 minuto en reacción de a 850 °C para el material reducido por 48h

ANOVA Simple - H2 por Tiempo

Variable dependiente: H2 ([%mol])

Factor: Tiempo ([min])

Número de observaciones: 30

Número de niveles: 15

Resumen Estadístico para H2

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
200	2	15,7533	0,472559	2,99976%	15,4191	16,0874	0,6683
220	2	15,1312	0,966686	6,38871%	14,4476	15,8147	1,3671
240	2	14,6377	1,02905	7,03018%	13,91	15,3653	1,4553
260	2	15,9764	0,802637	5,02391%	15,4088	16,5439	1,1351
280	2	15,0925	0,459973	3,04768%	14,7673	15,4178	0,6505
300	2	15,2456	0,233982	1,53474%	15,0802	15,4111	0,3309
320	2	15,5601	0,0619426	0,398086%	15,5163	15,6039	0,0876
340	2	15,0834	0,296419	1,9652%	14,8738	15,293	0,4192
360	2	15,5442	0,831911	5,35192%	14,9559	16,1324	1,1765
380	2	15,6206	0,209657	1,34219%	15,4723	15,7688	0,2965
400	2	15,8678	0,139159	0,876987%	15,7694	15,9662	0,1968
420	2	15,3949	0,211213	1,37197%	15,2455	15,5442	0,2987
440	2	15,5258	0,16617	1,07028%	15,4083	15,6433	0,235
460	2	15,4863	0,115046	0,742893%	15,4049	15,5676	0,1627
480	2	15,6795	0,509117	3,24702%	15,3195	16,0395	0,72
Total	30	15,4399	0,517282	3,35028%	13,91	16,5439	2,6339

Tabla ANOVA para H2 por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3,44078	14	0,24577	0,85	0,6140
Intra grupos	4,31905	15	0,287937		
Total (Corr.)	7,75983	29			

- p) Análisis a los datos promedio de composición a la salida correspondiente al CO₂ para cada tiempo de reducción, en reacción a 850 °C.

ANOVA Simple - H2 por Tiempo

Variable dependiente: H2 ([%mol])

Factor: Tiempo ([h])

Número de observaciones: 6

Número de niveles: 3

Resumen Estadístico para H2

Tiempo	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
16	2	15,5663	0,355887	2,28627%	15,3146	15,8179	0,5033
24	2	15,6404	0,45672	2,92014%	15,3174	15,9633	0,6459
48	2	15,44	0,307521	1,99172%	15,2225	15,6574	0,4349
Total	6	15,5489	0,306883	1,97367%	15,2225	15,9633	0,7408

Tabla ANOVA para H2 por Tiempo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0410684	2	0,0205342	0,14	0,8721
Intra grupos	0,429818	3	0,143273		
Total (Corr.)	0,470886	5			

ANEXO G. Cálculo del rendimiento másico de H₂.

Teniendo en cuenta que la reacción a 850 °C presenta una selectividad mayor a 0,97 para a reacción de los hidrocarburos, se asume que solo ocurre esta reacción y que en ella se consume toda el agua. Con las suposiciones anteriores, se hace el cálculo teórico de la cantidad de H₂ que de producirá.

$$F_{H_2O(in)} = 7,728 * 10^{-3} \left(\frac{g}{min} \right)$$

$$F_{CH_4(in)} = 6,881 * 10^{-2} \left(\frac{g}{min} \right)$$

Al reaccionar toda el agua

$$F_{H_2(out)} = 4,290 * 10^{-4} \left(\frac{mol}{min} \right) * 3 = 1,287 * 10^{-3} \left(\frac{mol}{min} \right)$$

$$F_{H_2(out)} = 2,595 * 10^{-3} \left(\frac{g}{min} \right)$$

$$F_{CH_4(out)} = 4,290 * 10^{-3} - 4,290 * 10^{-4} = 3,861 * 10^{-3} \left(\frac{mol}{min} \right)$$

$$F_{CH_4(out)} = 6,193 * 10^{-2} \left(\frac{g}{min} \right)$$

$$F_{CH_4(Reacciona)} = 6,880 * 10^{-3} \left(\frac{g}{min} \right)$$

El rendimiento teórico del H₂ con respecto al CH₄ se calculó de la siguiente manera:

$$\varphi_{CH_4Teo}^{H_2} = \frac{\bar{F}_{H_2(out)Teo}}{\bar{F}_{CH_4(Reacciona)Teo}} * 100$$

$$\varphi_{CH_4Teo}^{H_2} = \frac{2,595 * 10^{-3} \left(\frac{g}{min} \right)}{6,880 * 10^{-3} \left(\frac{g}{min} \right)} * 100$$

$$\varphi_{CH_4Teo}^{H_2} = 37,72\%$$

Cálculo del rendimiento experimental del H₂ con respecto al CH₄:

$$F_{CH_4(in)} = 6,777 * 10^{-2} \left(\frac{g}{min} \right)$$

$$F_{CH_4(out)} = 5,774 * 10^{-2} \left(\frac{g}{min} \right)$$

$$F_{CH_4(Reacciona)} = 1,003 * 10^{-2} \left(\frac{g}{min} \right)$$

$$F_{H_2(Out)} = 1,961 * 10^{-3} \left(\frac{g}{min} \right)$$

$$\varphi_{CH_4Teo}^{H_2} = \frac{1,961 * 10^{-3} \left(\frac{g}{min} \right)}{1,003 * 10^{-2} \left(\frac{g}{min} \right)} * 100$$

$$\varphi_{CH_4Exp}^{H_2} = 19,55\%$$

Rendimiento fraccional:

$$\varphi_{Teo}^{Exp} = \frac{19,55\%}{37,72\%} * 100$$

$$\varphi_{Teo}^{Exp} = 51,83\%$$