

**ESTUDIO DEL VAPOR REFORMADO CATALÍTICO DE METANO SOBRE
LA MANGANITA $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$**

KAREN ZULAY SILVA VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESTUDIO DEL VAPOR REFORMADO CATALÍTICO DE METANO SOBRE
LA MANGANITA $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$**

KAREN ZULAY SILVA VARGAS

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

Directores:

**MARIA PAOLA MARADEI, Ph.D. EN QUIMICA
GILLES HENRI GAUTHIER, Ph.D. EN QUIMICA**

Codirector:

PATRICK GELIN, Ph.D. EN QUIMICA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por la vida, las oportunidades y los retos alcanzados, por brindarme salud, sabiduría y entendimiento, permitiéndome alcanzar los objetivos propuestos.

A mis padres fuente de apoyo constante e incondicional pues día a día nos inculcaron valores de respeto, responsabilidad, honestidad y disciplina. A mis familiares por su compañía, gratas experiencias y enseñanzas, encaminándonos a ser excelentes personas y profesionales.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química y los docentes pertenecientes a ésta, por aportarme sus conocimientos, disciplina y enseñanzas que ayudaron a mi crecimiento académico en busca de mi formación profesional.

A mis directores y codirector de proyecto, María Paola Maradei, Gilles Henri Gauthier y Patrick Gelin por ser guías en el desarrollo del presente estudio y otorgarme la oportunidad, confianza, tiempo y dedicación.

Al Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON y al grupo de investigación INTERFASE por su acompañamiento, disposición de los equipos y materiales requeridos en la experimentación.

A mis amigos por ser partícipes de este sueño, por cada uno de los momentos vividos, por ser un apoyo en situaciones difíciles y llenar esta etapa de gratas experiencias y anécdotas inolvidables.

Karen Zulay Silva Vargas

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. METODOLOGIA	18
1.1MATERIALES ESTUDIADOS	18
1.2PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	18
1.2.1 Tratamiento preliminar	18
1.2.2 Prueba catalítica de vapor reformado de metano.....	18
1.2.2.1 <i>Variación de la concentración de metano</i>	20
1.2.2.2 <i>Prueba de estabilidad catalítica CH₄/H₂O=2.5</i>	21
1.2.2.3 <i>Variación de la concentración de agua</i>	21
1.2.2.4 <i>Variación de la Temperatura</i>	22
1.2.2.5 <i>Prueba de estabilidad catalítica CH₄/H₂O=10</i>	22
1.2.3 Análisis de resultados para toda la prueba catalítica	23
1.2.4 Prueba de oxidación a temperatura programada (TPO)	24
1.2.5 Difracción de rayos X	25
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
2.1 ESTABILIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES CGO Y LSM CON VAPOR REFORMADO DE METANO.....	26
2.2.1 Aumentando la concentración de metano a T=900 °C.....	28
2.2.2 Aumentando la concentración de agua a T=900 °C	30
2.3 ORDEN DE REACCIÓN DEL VAPOR REFORMADO DE METANO	31
2.3.1 Orden de reacción con respecto al metano (α)	31
2.3.2 Orden de reacción con respecto al agua (β)	32
2.4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LAS REACCIONES DE REFORMADO	33
2.5 DEPOSICIÓN DE CARBONO	34
2.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL MATERIAL LSM	36
3. CONCLUSIONES	38
4. RECOMENDACIONES	39
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	40
BIBLIOGRAFÍA	43
ANEXOS	47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reacciones de vapor reformado del metano.....	14
Tabla 2. Reacciones secundarias que favorecen la formación de coque cuando se utiliza combustible metano.	14
Tabla 3. Relaciones de CH ₄ :H ₂ O variando la concentración de metano.	20
Tabla 4. Relaciones CH ₄ :H ₂ O variando la concentración de agua.....	22
Tabla 5. Rendimientos y Selectividades hacia la formación de CO ₂ de las reacciones de reformado (1) y la reacción global (3).....	29
Tabla 6. Consumo de O ₂ y formación de CO ₂ durante la TPO después de la prueba catalítica.	35

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Equilibrio termodinámico en función de la temperatura de las diferentes reacciones potenciales durante el reformado de metano en las condiciones anódicas.	15
Figura 2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental. Fuente: (autor).	19
Figura 3. Esquema del montaje de medida de actividad catalítica de vapor reformado de metano.	19
Figura 4. Esquema del montaje de oxidación a temperatura programada (TPO) por medio de detección de espectrómetro de masas.	24
Figura 5. Concentración de H ₂ , CO y CO ₂ en ppm _v en función del tiempo a cortos tiempos y durante las últimas 14 horas de prueba de vapor reformado de metano sobre los materiales CGO y LSM - CH ₄ /H ₂ O=10, T= 900°C.....	26
Figura 6. Concentración promedio de H ₂ ,CO,CO ₂ en ppmvol, en función de la concentración de metano (relación CH ₄ /H ₂ O) para (a) CGO y (b) LSM - T=900 °C y [H ₂ O]=1,6+/- 0,4%.	28
Figura 7. Concentración promedio de H ₂ ,CO,CO ₂ en ppm _v en función de la concentración de agua para (a) CGO y (b) LSM - T=900 °C y [CH ₄]=1,43+/- 0,02%.	30
Figura 8. Relación entre Ln[P _{CO+CO₂}] y Ln[P _{CH₄}] durante la prueba de vapor reformado de metano sobre CGO (azul) y LSM (rojo) - T= 900°C y [H ₂ O]= 1,6 ± 0,4 %mol.	31
Figura 9. Relación entre Ln[P _{CO₂+CO}] y Ln[P _{H₂O}] de vapor reformado de metano sobre CGO (azul) y LSM (rojo) , T= 900°C y [CH ₄]= 1,6 ± 0,4 %mol.....	32
Figura 10. Energía de activación de la reacción de reformado sobre el material CGO y LSM, en dos relaciones de reactivos (CH ₄ /H ₂ O=10 y 0,66).	33
Figura 11. Concentración de O ₂ consumido y CO ₂ formado durante la prueba O ₂ -TPO con rampa= 10 °C/min y [O ₂]= 1,01% diluido en He, realizada después de la prueba catalítica completa de vapor reformado de metano sobre CGO y LSM.....	34

Figura 12. Perfiles de difracción de rayos X del material LSM antes (en rojo) y despues (en azul) de la prueba catalítica de vapor reformado de metano a $850^{\circ}\text{C} \leq T \leq 900^{\circ}\text{C}$37

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Representación de la celda unidad $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$	47
Anexo B. Patrón de DRX $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ después de síntesis	48
Anexo C. Técnicas de evaluación catalítica	49
Anexo D. Generalidades del programa Fullprof	52
Anexo E. Prueba catalítica completa de vapor reformado de metano	58

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL VAPOR REFORMADO CATALÍTICO DE METANO SOBRE LA MANGANITA $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ *

AUTOR: KAREN ZULAY SILVA VARGAS**

PALABRAS CLAVE: SOFC, ánodo, Vapor reformado, metano, deposición de carbón, LSM, CGO, TPO.

CONTENIDO:

Los ánodos de las Celdas SOFC tienen como función catalizar las reacciones electroquímicas y las de vapor reformado de combustible, estas últimas se dan cuando hay presencia de agua en la alimentación del combustible y este último es un Hidrocarburo como el metano. Sin embargo, esta tecnología presenta problemas importantes de formación de depósitos de carbón (coque), debido a la reacción secundaria de craqueo de metano, la cual es favorecida a temperaturas $>700^\circ\text{C}$. Estos depósitos se acumulan en el ánodo generando su degradación y por tanto la desactivación de la celda.

Para el desarrollo de este proyecto, se evaluó la estabilidad catalítica del material alternativo como ánodo $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (LSM) en condiciones de vapor reformado de metano y su resistencia a la formación de depósitos de carbón (coque) en condiciones fuertemente deficientes en agua ($0,66 \leq \text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} \leq 10$) comparando los resultados con los del material referencia $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ (CGO). Se realizaron 6 ensayos catalíticos con un tiempo total de 40 horas, luego una prueba de oxidación a temperatura programada (TPO) y por último una difracción de rayos X (DRX) del material LSM. Se determinó la Energía de activación para los dos materiales los órdenes de reacción aparente (α y β), se evaluó estabilidad catalítica de los materiales y la su resistencia a la formación de depósitos de coque. Finalmente se encontró que el material LSM es estable y resistente a la formación de depósitos de carbón ($69 \mu\text{mol CO}_2/\text{gr}_{\text{cat}}$), similar al comportamiento del material CGO ($50,2 \mu\text{mol CO}_2/\text{gr}_{\text{cat}}$).

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph.D María Paola Maradei, Ph.D Gilles Henri Gauthier. Codirector: Ph.D. Patrick Gelin.

RESUMEN

TITLE: STUDY OF THE CATALYTIC STEAM REFORMING OF METHANE ON THE MANGANITE $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4^*$.

AUTHOR: KAREN ZULAY SILVA VARGAS**

KEYWORDS: SOFC, anode, Steam reforming, methane, Carbon deposition, LSM, CGO, Catalytic stability, TPO.

CONTENT:

The anodes in the SOFC cell serve to catalyze the electrochemical reactions and steam reforming reactions of fuel. This occurs when there is water in the fuel feed and results in a hydrocarbon as methane. However, this technology to temperatures over 700°C faces serious problems with carbon deposition due to the cracking reaction. These deposits build up in the anode causing degradation and deactivation of the cell.

For the development of this project, the catalytic stability of an alternative anode material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (LSM) was evaluated for steam reforming of methane and for resistance to the formation of carbon deposits (coke) in water deficient conditions ($0,66 \leq \text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} \leq 10$). This evaluation was compared with the results for the reference material $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ (CGO).

Six catalytic tests were conducted with a total time of 40 hours, followed by a test temperature programmed oxidation (TPO) and finally X-ray diffraction (XRD) of the LSM material. The activation energy apparent orders of reaction (α and β) was determined for the two materials and the material's catalytic stability and resistance to coke deposit formation was evaluated. It was found that the LSM material is stable and resistant to the formation of carbon deposits ($69 \text{ mol CO}_2/\text{gr}_{\text{cat}}$) similar to the behavior of material CGO ($50,2 \text{ } \mu\text{mol CO}_2/\text{gr}_{\text{cat}}$)

* Thesis Degree

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Directors: Ph.D María Paola Maradei, Ph.D Gilles Henri Gauthier. Codirector: Ph.D. Patrick Gelin.

INTRODUCCIÓN

Durante la última década ha surgido un creciente interés por las celdas de combustible SOFC como energía limpia alternativa, debido a que esta tecnología, además de tener una alta eficiencia (aproximadamente 60%) en materia de producción de electricidad y/o calor a partir de hidrocarburos y combustibles fósiles, genera emisiones contaminantes más bajas en contraste con tecnologías tradicionales [1]. El principio de funcionamiento de esta tecnología es la transformación de la energía química del combustible en energía eléctrica por medio de reacciones de óxido-reducción y reformado del combustible (en caso de utilizar hidrocarburos) dentro de un rango de temperatura de funcionamiento entre 600 y 1000 °C [2].

El combustible tradicionalmente utilizado es el hidrógeno; sin embargo, recientes estudios en las celdas SOFCs se han dedicado a la utilización de metano como combustible, pues es el principal componente del gas natural; este combustible puede ser alimentado y reformado directamente en la zona anódica sin necesidad de un reformador exterior, lo que genera un diseño menos complejo en la configuración experimental, dando lugar a procesos de transferencia de masa y energía sencillos y eficientes y haciendo que el sistema sea más rentable. Esta estrategia parece más atractiva que la tecnología basada en la utilización de hidrógeno como combustible, debido a la presencia de obstáculos tecnológicos con respecto a la producción, manipulación y almacenamiento de éste [3, 4].

El reformado de combustible es un proceso endotérmico, mediante el cual el hidrocarburo (metano) se convierte en una mezcla de gas rico en hidrógeno (igualmente contiene CO + CO₂) [5]. Existen varios procesos de reformado directo e interno de metano: vapor reformado, reformado a seco, oxy-reformado y el reformado autotérmico. El vapor reformado tiene lugar cuando hay presencia de agua en el combustible de alimentación (las reacciones se muestran en la Tabla 1) [4,5]. Presenta algunos problemas importantes como el depósito de carbono (coque), debida a la presencia de posibles reacciones

secundarias, entre ellas la de craqueo que se favorece a temperaturas altas (>700 °C) (ver Tabla 2) [3,4].

Tabla 1. Reacciones de vapor reformado del metano.

Nombre	Reacción	Entalpia
Reformado vapor reformado	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ (1)	$\Delta H^\circ_{298} = +206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Reacción de desplazamiento o GWS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (2)	$\Delta H^\circ_{298} = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Reacción global	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ (3)	$\Delta H^\circ_{298} = +165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

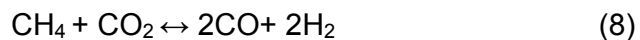
Fuente: [4,5]

Tabla 2. Reacciones secundarias que favorecen la formación de coque cuando se utiliza combustible metano.

Nombre	Reacción	Entalpia
Bouduard	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2$ (4)	$\Delta H^\circ_{298} = -172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Craqueo de metano	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2$ (5)	$\Delta H^\circ_{298} = +75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Gasificación inversa	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{s})$ (6) $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{s})$ (7)	$\Delta H^\circ_{298} = -131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Fuente: [3,4]

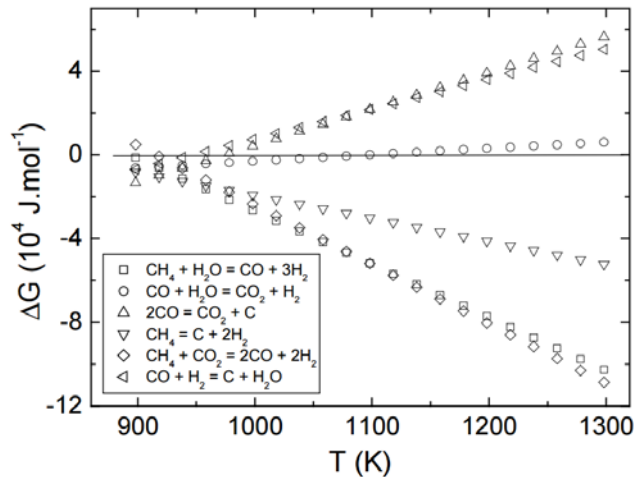
Además de las reacciones de vapor reformado y formación de coque, cuando el reformado se da en condiciones deficientes en agua y en presencia de CO_2 , hay que tener en cuenta la posibilidad de formación de hidrógeno por medio de reformado a seco según la siguiente reacción:



A temperaturas de funcionamiento mayores de 700 °C, las reacciones favorecidas son las reacciones de craqueo de metano (5) y la reacción de vapor reformado (1) y (2), tal como se puede observar en la Figura 1. La reacción de Bouduard (4) y gasificación inversa (6) y (7) hacia la formación de depósitos de carbono no son favorecidas. Éstas tres últimas, junto con la

reacción de vapor reformado, ayudan a la no deposición de carbono sólido a elevadas temperaturas cuando se alimenta a la celda una mezcla $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$, por ende, la reacción que genera estos depósitos es la reacción de craqueo, la cual conduce a la degradación de la celda [3].

Figura 1. Equilibrio termodinámico en función de la temperatura de las diferentes reacciones potenciales durante el reformado de metano en las condiciones anódicas.



Fuente: [3]

Li *et al.* [6] realizaron un estudio termodinámico sobre las reacciones de reformado de metano donde concluyeron que en el vapor reformado, la deposición de carbono (coque) es inversamente proporcional a la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ que contenga la alimentación de combustible, es decir, para disminuir la formación de depósitos de carbono durante el vapor reformado debe aumentarse la cantidad de vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 > 2$). Sin embargo, el alto grado endotérmico de las reacciones de vapor reformado combinado con la exotermicidad de la reacción electroquímica, induce fuertes limitaciones mecánicas en la superficie del ánodo, lo que puede causar daños graves en los componentes de la cerámica (frágil) y disminuir drásticamente la vida útil de la pila. Por tanto, actualmente, se busca disminuir la cantidad de agua en la alimentación del combustible y para esto se necesitan ánodos resistentes en estas condiciones a la deposición de carbono [7].

El ánodo de la celda SOFC debe poseer importantes propiedades como catalizar tanto las reacciones de oxidación electroquímica, como las de reformado del combustible, por ejemplo, el vapor reformado, si se agrega un poco de agua en entrada de celda. Además, debe tener alta conductividad eléctrica (electrónica e iónica), coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito, prevenir la formación de coque en el sitio de reacción, compatibilidad química con el electrolito y alta porosidad (cerca de 30%vol)[8 ,9].

Actualmente, el material utilizado como ánodo estándar es el cermet Ni-YSZ; sin embargo, este material presenta envenenamiento por azufre, baja estabilidad redox, aglomeración de partículas de níquel a alta temperatura de funcionamiento [4,10]. Además, el níquel es un catalizador tanto de la reacción de reformado como de craqueo y, cuando se utiliza como combustible hidrocarburos, se generan depósitos de carbono en la superficie del cermet ocasionando la fractura del ánodo y su desactivación [11].

De acuerdo a lo anterior, se requieren nuevas alternativas de materiales que cumplan las características de ánodo SOFC, incluido la resistencia a la deposición de carbono. Un material alternativo muy estudiado como soporte de ánodo es la ceria dopada con gadolinio CGO, la cual tiene una composición $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$. Este material, además de presentar actividad catalítica en condiciones de vapor reformado de metano deficientes en agua ($1 \leq CH_4/H_2O \leq 10$), tiene alta resistencia a la deposición de carbono (coque) que se genera en la superficie del material cuando es sometido a las condiciones anteriormente mencionadas; sin embargo, presenta una leve desactivación atribuida a los cambios irreversibles en las propiedades redox del material, debido a la formación de especies altamente estables en atmósfera de H_2 [7].

Materiales prometedores para esta aplicación son las manganitas de lantano y estroncio $Sr_{2-x}La_xMnO_{4+\delta}$ que son óxidos de estructura Ruddlesden-Popper ($n=1$) de tipo K_2NiF_4 formulados como A_2BO_4 , los cuales pueden ser descritos como una combinación de series de capas alternadas de la perovskita ABO_3 con capas AO del tipo NaCl (rock salt) a lo largo de la dirección z de la celda

unidad (ver Figura en Anexo A). Estos materiales han recibido bastante atención en el medio científico pues presentan buena estabilidad sobre amplios rango de presión parcial de oxígeno y altas temperaturas. Además, estos materiales son conductores mixtos que no sólo pueden presentar buena conductividad eléctrica sino además excelente actividad electrocatalítica para el combustible, buen potencial para la disminución de la formación de depósitos de coque e insensibilidad al azufre en comparación a los cermetes a base de níquel [9,12, 13]. Un ejemplo de esos materiales es la manganita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$, la cual ha indicado ser un posible material anódico que posee estabilidad redox y buena compatibilidad con el electrolito LSGM [9].

El presente proyecto fue realizado en colaboración con el Instituto de Investigaciones sobre la Catálisis y el Medio Ambiente de Lyon (IRCELYON). Este manuscrito contiene los resultados obtenidos sobre la actividad catalítica del material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, desarrollado por el equipo de investigación del grupo INTERFASE, en la reacción de vapor reformado de metano bajo condiciones fuertemente deficientes en agua ($0,66 \leq \text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} \leq 10$). Específicamente, este estudio fue orientado a evaluar la estabilidad catalítica de dicho material y su resistencia a la deposición de carbono. Los resultados son comparados con los obtenidos para el material CGO (ceria dopada con gadolinio).

1. METODOLOGIA

1.1 MATERIALES ESTUDIADOS

El material $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$ (praxair lote 03-p4358dm), denominado en adelante como **CGO**, fue proporcionado por el laboratorio IRCELYON, y se utilizó como referencia en la prueba catalítica y TPO de deposición de carbono.

El material $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ (denominado en este estudio **LSM**) fue sintetizado en el grupo INTERFASE por la estudiante de doctorado Mónica Sandoval por el método de reacción en estado sólido a partir de los precursores La_2O_3 , $SrCO_3$ y $MnCO_3$ empleando un ciclo térmico de 3 calcinaciones: una vez a 1200 °C por 6h y dos veces a 1300 °C por 6h. En un trabajo anterior, se comprobó por DRX la formación de la fase cristalina $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ de celda tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) (ver anexo B) [12,14].

1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para determinar las propiedades catalíticas del material $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ (LSM) se siguió el diagrama de flujo (ver Figura 2).

1.2.1 Tratamiento preliminar. El material fue tamizado inicialmente con el fin de obtener un lote homogéneo de partículas de un tamaño comprendido entre 40 μm y 75 μm .

1.2.2 Prueba catalítica de vapor reformado de metano. El esquema del montaje experimental para mediciones catalíticas de vapor reformado de metano se muestra en la Figura 3. Una mezcla de $CH_4:H_2O:N_2$ en una relación de concentración deseada es inyectado en el horno-reactor, el cual contiene el catalizador empacado en lecho fijo.

La mezcla de gases a la salida del reactor conteniendo los productos de reacción (CO_2 , CO e H_2) y el metano sobrante de la reacción son enviados a un cromatógrafo de gases (SRA Micro Gas Chromatograph R3000) para su análisis (ver anexo C). El agua sobrante es retirada por un enfriador (M&C ECP) que se encuentra justo antes de la entrada de gases del cromatógrafo como se observa en la Figura 3.

Figura 2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

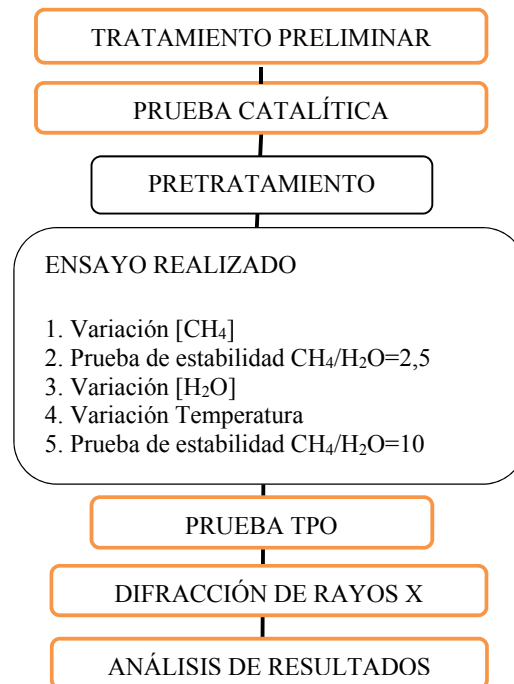
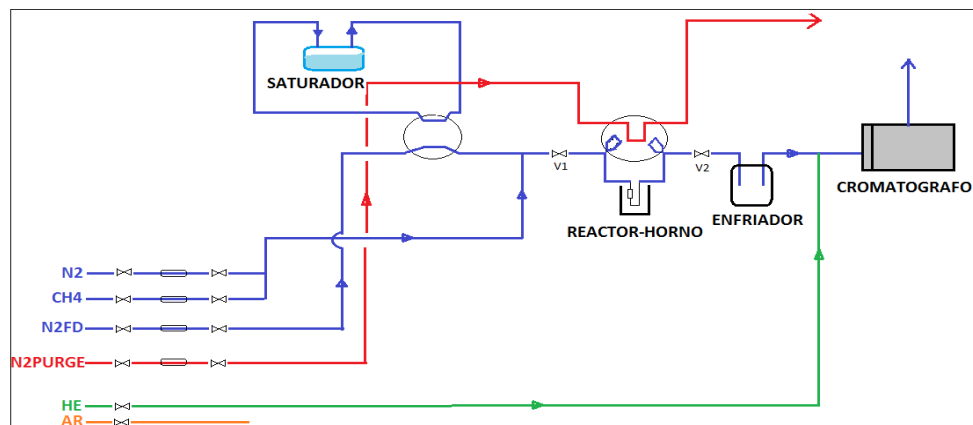


Figura 3. Esquema del montaje de medida de actividad catalítica de vapor reformado de metano.



El catalizador en el reactor es dispuesto de la siguiente manera. Inicialmente, el reactor es previamente lavado con etanol y secado en un horno a 120°C durante 45 min. Posteriormente, 40 mg (aprox) de material en polvo son colocados sobre una lana de quartz inerte (espesor: 4 mm) que se encuentra dispuesta dentro del reactor en forma de U (diámetro interno: 6mm). A continuación, el reactor es montado en el interior de un horno.

Antes de la inyección de la mezcla de reactivos, el reactor es pretratado con N₂ (3 L/h) a 900 °C durante 2 h con el fin de estabilizar el catalizador a la temperatura de utilización. El calentamiento se realiza por medio de un programador de temperatura (Eurotherm) utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

La prueba inicia con la inyección de la mezcla de CH₄:H₂O:N₂ a flujo total de 6,5 L/h. Durante el proceso, se realiza muestreo para análisis de cromatografía de la corriente de entrada y salida del reactor cada 5 min. El porcentaje de error en la medición de la concentración de reactivos es <5% debido a las curvas de calibración de los gases. Se realizaron 5 pruebas catalíticas en el orden siguiente:

1.2.2.1 Variación de la concentración de metano. Se realizaron pruebas catalíticas isotérmicas con temperatura del catalizador en 900 °C, variando la relación CH₄:H₂O en diferentes proporciones (ver Tabla 3) y manteniendo constante el flujo total de gas (6,5 l/h).

Tabla 3. Relaciones de CH₄:H₂O variando la concentración de metano.

y_{CH4} ideal (%mol)	y_{H2O} ideal (%mol)	y_{CH4} real (%mol)	y_{H2O} real (%mol)	Relación
20	2	17 +/- 0,3	1,6 +/- 0,4	10
10	2	8 +/- 0,2	1,6 +/- 0,4	5
20	2	17 +/- 0,3	1,6 +/- 0,4	10
5	2	4 +/- 0,2	1,6 +/- 0,4	2,5
2	2	1,6 +/- 0,2	1,6 +/- 0,4	1
20	2	17 +/- 0,3	1,6 +/- 0,4	10

Para esto se hizo variar la concentración de metano (CH₄) manteniendo constante la concentración de agua (H₂O) en 2% molar. Se realizó la toma de 8 datos por prueba, 4 antes y 4 después del reactor, para un tiempo total de 40 minutos c/u.

Estas pruebas permitieron la estimación del orden de reacción global α asociado al metano, según la ley de velocidad en función de las presiones parciales del metano y el agua presentada en la ecuación 9.

$$-r_{CH_4} = k P_{CH_4}^{\alpha} P_{H_2O}^{\beta} \quad (9)$$

Donde $-r_{CH_4}$ corresponde a la velocidad de reacción global, k corresponde a la constante cinética.

Se consideró que la velocidad de consumo de metano es igual a la velocidad de producción de CO y CO₂; de acuerdo con el balance elemental de carbono verificado experimentalmente. Por lo tanto, el balance de masa se definió como:

$$\frac{d P_{CO+CO_2}}{dw} = -r_{CH_4} \quad (10)$$

Asociando las ecuaciones 9 y 10 y linealizando para un diferencial de masa de catalizador (dw) constante se deduce la ecuación (11) en función de la concentración. Se consideró que la constante cinética sigue la ley de Arrhenius.

$$\ln(P_{CO+CO_2}) = \alpha * \ln(P_{CH_4}) + K1 \quad (11)$$

Dónde: $K1 = \ln k + \beta \times \ln P_{H_2O} - \frac{E_a}{RT}$

1.2.2.2 Prueba de estabilidad catalítica CH₄/H₂O=2.5. Prueba de estabilidad catalítica a 900 °C durante una noche (14 horas) en proporción CH₄:H₂O=2,5 y manteniendo constante el flujo total de gas (6,5 L/h).

1.2.2.3 Variación de la concentración de agua. Se realizaron pruebas catalíticas isotérmicas con temperatura del catalizador en 900 °C, variando la relación CH₄:H₂O en diferentes proporciones (ver Tabla 4) a flujo total de gas constante (6,5 L/h). Estas pruebas se realizaron haciendo variar la concentración de agua (H₂O) y manteniendo constante la concentración de metano (CH₄) en 2%mol. La duración de cada prueba fue de 40 minutos.

Tabla 4. Relaciones CH₄:H₂O variando la concentración de agua.

Y _{CH₄} ideal (%mol)	Y _{H₂O} ideal (%mol)	Y _{CH₄} real (%mol)	Y _{H₂O} real (%mol)	Relación
2	3	1,6 +/- 0,4	2,4 +/- 0,4	0,666
2	2	1,6 +/- 0,4	1,6 +/- 0,4	1
2	1	1,6 +/- 0,4	0,8 +/- 0,2	2
2	3	1,6 +/- 0,4	2,4 +/- 0,4	0,666

El orden de reacción global β presentado en la ecuación 9 fue determinado usando los resultados experimentales obtenidos de las pruebas presentadas en la Tabla 4. Asociando la ecuación 9 y 10 y linealizando la ecuación para un diferencial de masa de catalizador (dw) constante se deduce la Ecuación (12) en función de la concentración de agua.

$$\ln(P_{CO+CO_2}) = \beta * \ln(P_{H_2O}) + K1 \quad (12)$$

Dónde: $K1 = \ln k + \alpha \times \ln P_{CH_4} - \frac{E_a}{RT}$

1.2.2.4 Variación de la temperatura. Pruebas catalíticas variando la temperatura (850, 870 y 900 °C) para dos relaciones CH₄:H₂O (10 y 0,66) y manteniendo constante el flujo total de gas (6,5 L/h).

La duración de cada prueba en cada temperatura fue de 40 minutos. Una vez determinado el valor de los órdenes de reacción α y β , la energía de activación global se calculó utilizando los datos experimentales a diferentes temperaturas. Asociando las ecuaciones 9 y 10 y linealizando se obtiene la ecuación (13) en función de la energía de activación (E_a).

$$\ln(P_{CO+CO_2}) = -\frac{E_a}{RT} + K1 \quad (13)$$

Dónde: $K1 = \ln k + \alpha \times \ln P_{CH_4} + \beta \times \ln P_{H_2O}$

1.2.2.5 Prueba de estabilidad catalítica con CH₄/H₂O=10. Prueba de estabilidad catalítica a 900 °C durante una noche (14 horas) en proporción CH₄/H₂O=10 manteniendo constante el flujo total de gas (6,5 L/h).

Las pruebas anteriores (de 1 a 5) se realizaron secuencialmente sin descarga de reactor, por lo tanto después de realizar las pruebas catalíticas, el

catalizador aun dentro del reactor fue purgado en N₂ (3 L/h) durante 30 min a 900 °C. Posteriormente, se enfrió hasta que alcance la temperatura del ambiente y se retiró el reactor el cual fue trasladado al equipo de prueba de oxidación a temperatura programada (TPO).

1.2.3 Análisis de resultados para toda la prueba catalítica. En el análisis de resultados de la prueba catalítica se tuvieron en cuenta las reacciones ya mostrado en la Tabla 1, en donde la reacción global (3) tiene en cuenta las reacciones de vapor reformado (1) y la de GWS (2).

Para comprobar que no haya reacciones secundarias a las involucradas dentro del reformado se debe cumplir que el balance estequiométrico entre los productos de las reacciones (1) y (3) sea el indicado en la Ecuación (14).

$$[H_2] = 4[CO_2] + 3[CO] \quad (14)$$

Además, para verificar la posibilidad de formación de depósitos de carbono se realizó el balance de carbono según la Ecuación (15).

$$[CH_4]_R = [CO_2] + [CO] \quad (15)$$

Donde $[CH_4]_R$ es la concentración de metano que reacciona.

Dentro del comportamiento catalítico de los materiales se realizó el cálculo de los rendimientos globales y la selectividad hacia la formación de CO₂ utilizando la Ecuación (16) y (17), respectivamente.

$$R_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^S}{F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^S} * 100 \% \quad (16)$$

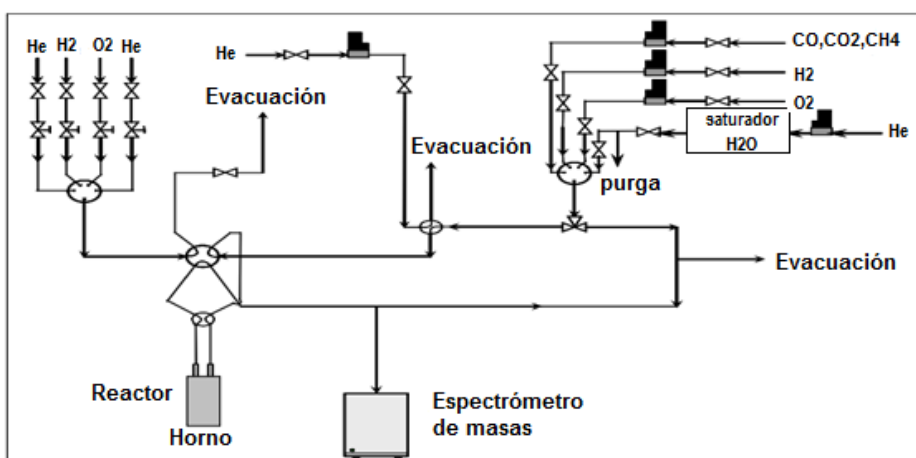
Donde $F_{CO_2}^S$; flujo de salida de CO₂ en mol/h, $F_{CH_4}^e$; flujo de entrada de metano en mol/h, $F_{CH_4}^S$; flujo de salida de metano en mol/h.

$$S_{CO_2,CO} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} \quad (17)$$

Donde n_{CO_2} : moles de CO₂, n_{CO} : moles de CO.

1.2.4 Prueba de oxidación a temperatura programada (TPO). La oxidación a temperatura programada (TPO) es un método en el cual una mezcla de gas oxidante, generalmente oxígeno diluido en He, se hace incidir sobre el catalizador. La mezcla de gases a la salida del reactor es cuantificada por medio de un espectrómetro de masas (PFEIFFER OMNISTAR QMS) (para mas información ver anexo C). El esquema del montaje TPO se muestra en la Figura 4. El reactor en forma de U (Diámetro: 6mm) que contiene los 40 mg de muestra, anteriormente sometido a pruebas catalíticas, es montado en el interior de un horno del equipo de TPO (ver Figura 4). El seguimiento en condiciones oxidantes se realizó mediante monitoreo de la concentración de efluentes de salida, principalmente, se cuantificó la concentración CO_2 y O_2 . Por tanto inicialmente, se realizó la calibración de la señal de CO_2 dejando pasar un flujo (1,8 L/h) de una mezcla de CO_2 diluido en helio ($1\% \text{CO}_2/\text{He}$) usando un by-pass del reactor.

Figura 4. Esquema del montaje de oxidación a temperatura programada (TPO) por medio de detección de espectrómetro de masas.



Fuente: [3]

Posteriormente, se inició la reacción de oxidación del material dejando pasar un flujo (1,8 L/h) de una la mezcla de O_2 diluido en He ($1,01\% \text{O}_2/\text{He}$) a través del reactor. Cuando la señal de oxígeno se estabilizó, se inició el calentamiento del reactor desde 30 hasta 900 °C (rampa de calentamiento de 10 °C/min) usando

un programador de temperatura (Eurotherm). Cuando la temperatura llegó a 900°C esta se mantuvo durante 15 min. Pasado ese tiempo se cierró la alimentación de la mezcla (1,01%O₂/He) y se dejó enfriar usando una corriente de He hasta la temperatura ambiente. El cálculo del consumo de oxígeno y formación de CO₂ en $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ se realizó por medio de la integración la curva de concentración de cada gas (O₂ y CO₂) utilizando el método del trapecio. El tratamiento de los datos del equipo se muestra en el anexo C.

1.2.5 Difracción de rayos X. Se realizó estudio por Difracción de Rayos X del material LSM antes y después de la prueba catalítica usando un equipo D8A25 Bruker (en condiciones "standard" de 4 a 80° (2 θ), paso=0,02° y t=0,5 s) con el objetivo de confirmar que el material no hubiese sufrido formación de nuevas fases. De un refinamiento estructura usando el método de Rietveld/LeBail se pudieron determinar los parámetros de red de los materiales (ver anexo D).

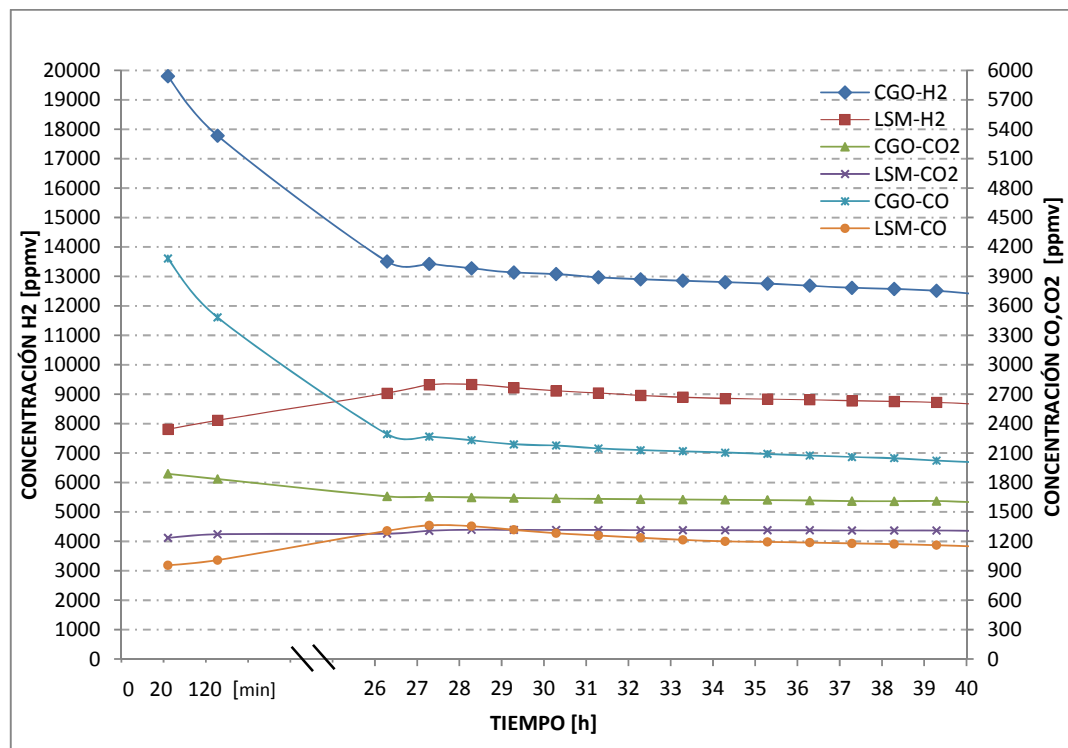
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La estabilidad catalítica y la variación de la producción de H₂, CO, CO₂ de los materiales CGO y LSM para todo el conjunto de pruebas catalíticas se pueden observar en la Figura E.1 y E.2, respectivamente (ver Anexo E).

2.1 ESTABILIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES CGO Y LSM CON VAPOR REFORMADO DE METANO

La Figura 5 muestra las concentraciones de H₂, CO, CO₂ en ppm_v en función del tiempo para las pruebas catalíticas realizadas con a una relación CH₄/H₂O=10 y T=900 °C.

Figura 5. Concentración de H₂, CO y CO₂ en ppm_v en función del tiempo a cortos tiempos y durante las últimas 14 horas de prueba de vapor reformado de metano sobre los materiales CGO y LSM - CH₄/H₂O=10, T= 900°C.

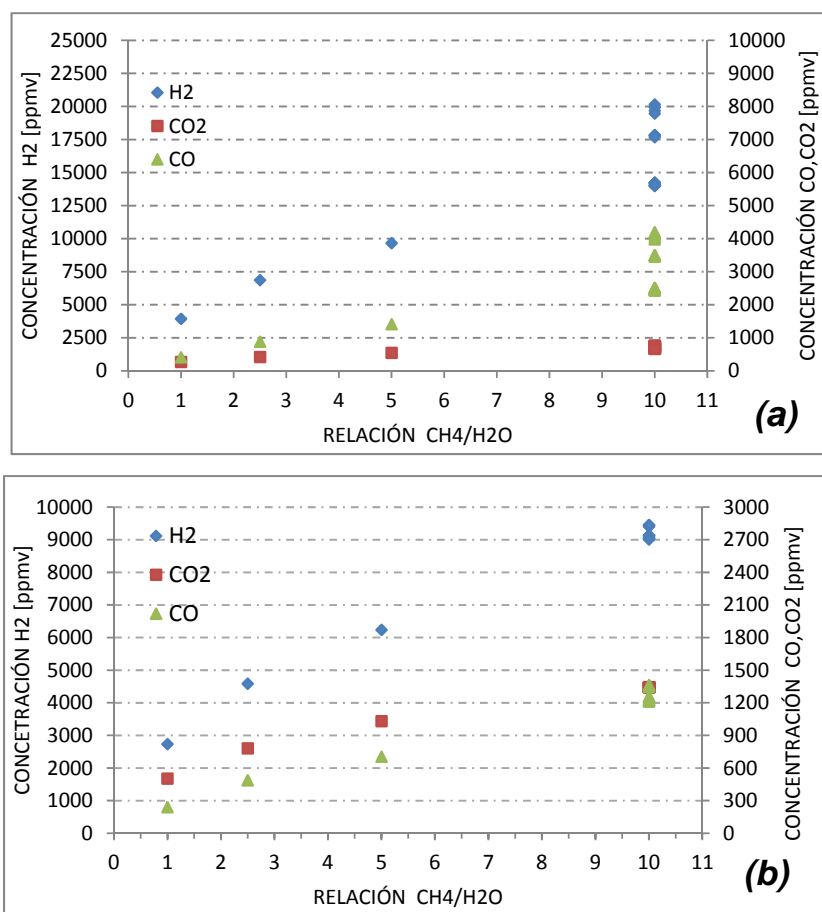


Los primeros dos puntos corresponden a tiempos de reacción cortos (minuto 20 y 120) que, comparados con los datos a tiempos prolongados (últimas 14 horas de prueba), permiten evidencia la estabilidad catalítica de los materiales estudiados. Se observa que la producción de H_2 utilizando el material CGO disminuye constantemente en función del tiempo. Esto puede asociarse a una desactivación progresiva del material debido a que la estructura CGO presenta inestabilidad con el vapor reformado de metano en condiciones de deficit estequiométrico de agua. El balance de carbono (ecuación (15)) en este material es bajo ($\leq 13\%$), lo que indica que una cantidad muy limitada de metano está participando en reacciones secundarias, como la de craqueo (ver Tabla 2), asociadas a la formación de depósitos de coque y por tanto la desactivación podría no atribuirse a estos depósitos. Un comportamiento similar ha sido igualmente observado en estudios anteriores [7,15] para la fase análoga $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$. Por otro lado, el material LSM presenta un concentración casi constante de H_2 , alrededor de 9000 ppm_v (ver Figura 5), indicando una mejor estabilidad catalítica en el tiempo con respecto al material de referencia CGO. De hecho, se observa que el error en el balance de carbono es bajo ($\leq 10\%$), lo que indica que una cantidad muy limitada de metano está participando en reacciones secundarias, como la de craqueo (ver Tabla 2), asociadas a la formación de depósitos de coque. Por otra parte, la producción casi similar de CO y CO₂ (aprox. 1200 ppm_v) así como el respeto de la relación estequiométrica entre productos (ecuación (14)) sugiere que el material no favorece reacciones secundarias pudiendo considerarse como un material con alta selectividad a las reacción de reformado (1) y la reacción global (3) que incluye la reacción WGS (2). La ligera diferencia en la producción de CO con respecto a CO₂, la cual sigue la tendencia de disminución de la producción de H_2 , indica que el material presenta una disminución de su actividad en el tiempo en los sitios responsables de la reacción de vapor reformado (1) a diferencia de los usados para la reacción WGS (2), incluida en la reacción global (3). Este comportamiento de la concentración de CO y CO₂ en el material LSM es similar al observado para CGO (Figura 5) y al reportado en la literatura para la fase análoga $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$ [7].

2.2 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO VARIANDO LA RELACIÓN CH₄/H₂O

2.2.1 Aumentando la concentración de metano a T=900 °C. En las Figuras 6(a) y 6(b) se observa el comportamiento promedio de los materiales CGO y LSM, respectivamente, considerando la concentración de productos (H₂,CO,CO₂) con respecto a la variación de la concentración de metano (aumento CH₄/H₂O), manteniendo la concentración de agua constante, que corresponde a una fracción molar de [H₂O]= 1,6 +/- 0,4 mol %

Figura 6. Concentración promedio de H₂,CO,CO₂ en ppmvol, en función de la concentración de metano (relación CH₄/H₂O) para (a) CGO y (b) LSM - T=900 °C y [H₂O]=1,6+/- 0,4%.



Los ensayos realizados con la relación CH₄/H₂O=10 fueron realizados a varios tiempos de reacción con la finalidad de observar el cambio de estabilidad de los

materiales, como se observa igualmente en la Figura 5. Se observa que, tanto para CGO como para LSM, la producción de CO aumenta paralelamente a la de H₂ a medida que la relación CH₄/H₂O se incrementa. Esto es debido a que la reacción de reformado (1) tiende a ser favorecida en contraste con la reacción WGS (2) (evaluada a partir de la reacción global (3)) cuando hay deficit estequiométrico de agua, de acuerdo con la disminución de la selectividad a medida que se aumenta la relación CH₄/H₂O (ver Tabla 5) y lo reportado en la literatura [7] .

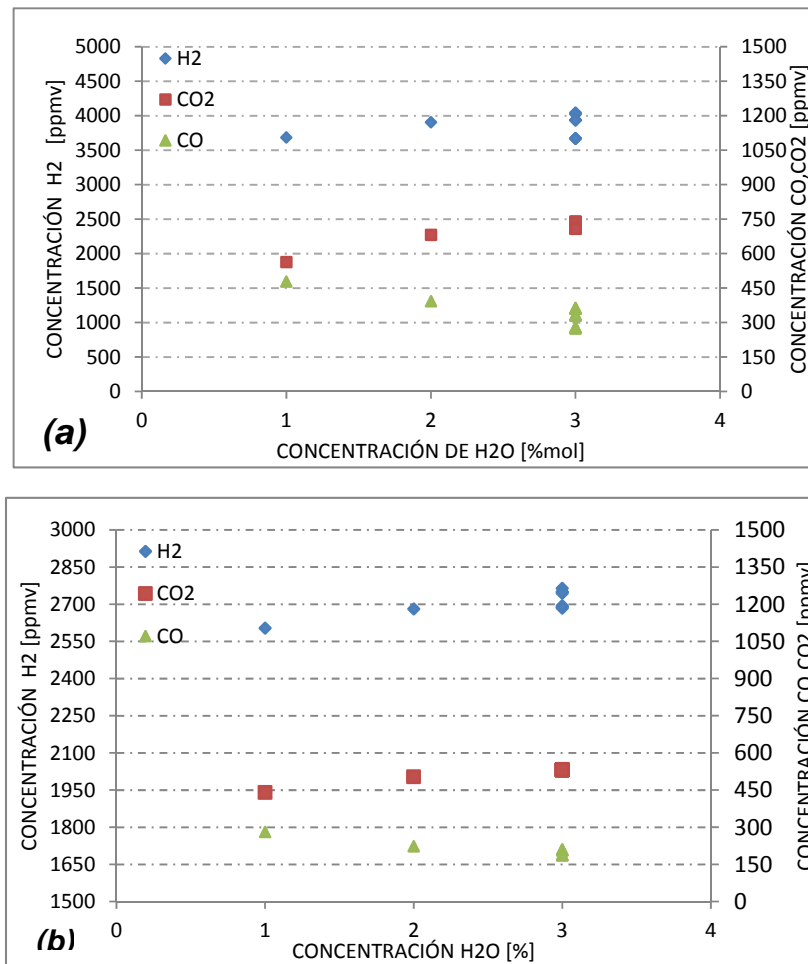
Tabla 5. Rendimientos y Selectividades hacia la formación de CO₂ de las reacciones de reformado (1) y la reaccion global (3).

Relacion [CH₄]/[H₂O]	R_{CO2} (CGO) [%]	R_{CO2} (LSM) [%]	S_{CO2} (CGO) [mol/mol]	S_{CO2} (LSM) [mol/mol]
10	27,02	51,84	0,45	0,98
10	29,99	52,36	0,46	0,99
5	41,53	59,27	0,96	1,46
2,5	48,39	61,76	1,18	1,60
1	56,12	73,05	1,58	2,10

Por otro lado, la Figura 6(a) muestra que las cantidades de CO son mayores que las de CO₂ para cualquier valor de CH₄/H₂O entre 2,5 y 10. Este comportamiento se explica por que el material CGO es más selectivo hacia la formación de la reaccion de reformado (1) en contraste con la reacción global (3), es decir presenta bajo desplazamiento de gas al agua (2), lo cual se evidencia con los valores de selectividad (≤ 1) y rendimiento hacia la formación de CO₂ ($\leq 50\%$) calculados (ver Tabla 5). Caso contrario se observa para el material LSM (Figura 6(b)): la producción de CO₂ es mayor a la del CO y sólo a una cantidad mayor de metano (CH₄/H₂O=10), la producción se iguala. Este comportamiento puede ser explicado porque el material es más selectivo hacia la reacción de WGS (2) (seguida por la reaccion global (3)) en comparación con la reacción de reformado (1), acorde con los cálculos de selectividad (≥ 1) y rendimiento de CO₂ ($\geq 50\%$) en la Tabla 5.

2.2.2 Aumentando la concentración de agua a T=900 °C. En las Figuras 7(a) y 7(b) se observa el comportamiento promedio de la concentración de productos (H₂,CO,CO₂) con respecto a la variación de la concentración de agua, manteniendo constante la concentración de metano con un valor de fracción molar [CH₄]=1,6+/-0,4 mol% para los materiales CGO y LSM, respectivamente.

Figura 7. Concentración promedio de H₂,CO,CO₂ en ppm_v en función de la concentración de agua para (a) CGO y (b) LSM - T=900 °C y [CH₄]=1,43+/-0,02%.



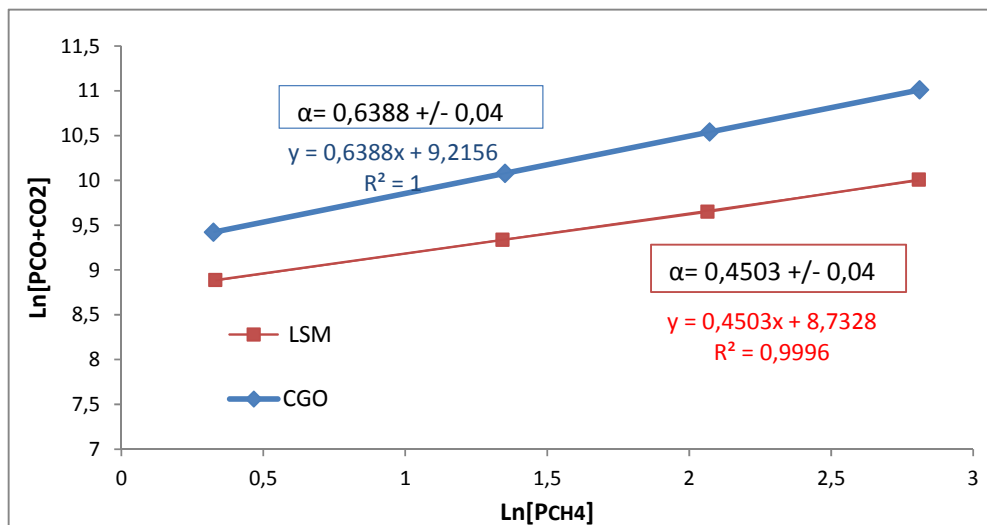
Para los dos materiales, la producción de CO₂ es directamente proporcional al aumento de la producción de H₂. Por el contrario, la producción de CO es

inversamente proporcional a la de H_2 , lo cual es de esperarse debido a que a medida que se aumenta la cantidad estequiométrica de agua la reacción WGS (analizada a partir de la reacción global (3)) es favorecida por encima de la reacción de reformado (1).

2.3 ORDEN DE REACCIÓN DEL VAPOR REFORMADO DE METANO

2.3.1 Orden de reacción con respecto al metano (α). En la Figura 8 se muestra la linealización logarítmica de la concentración de CO y CO_2 con respecto a la concentración de metano.

Figura 8. Relación entre $\ln[P_{CO+CO_2}]$ y $\ln[P_{CH_4}]$ durante la prueba de vapor reformado de metano sobre CGO (azul) y LSM (rojo) - $T= 900^\circ C$ y $[H_2O]= 1,6 \pm 0,4 \%$ mol.

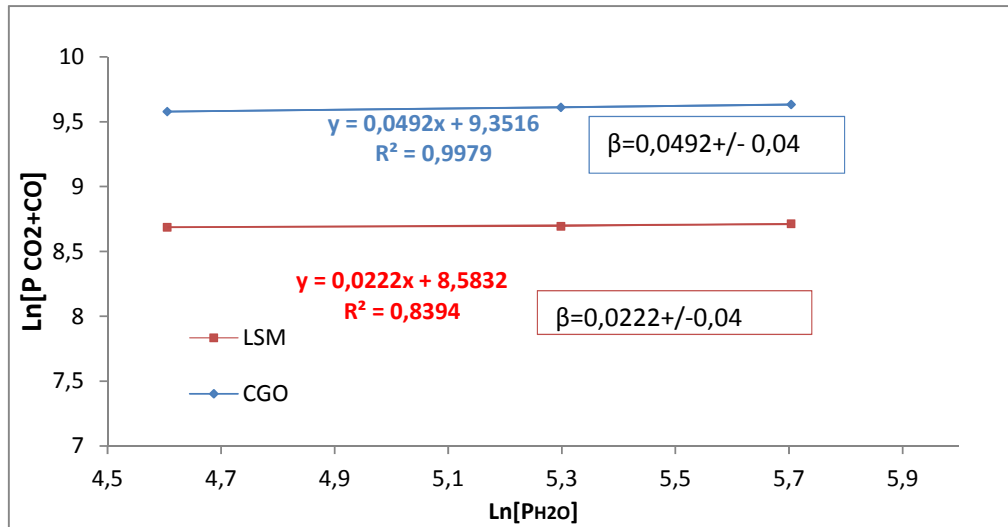


La pendiente de la recta corresponde al orden de reacción aparente α (Ecuación 11). Para el catalizador CGO, el orden de reacción calculado es de $0,6388 \pm 0,04$ y para el LSM, éste es de $0,4503 \pm 0,04$; la dependencia de la concentración del reactivo (metano) en la velocidad de reacción de vapor reformado es levemente mayor cuando se utiliza CGO como catalizador con respecto al material LSM. El orden de reacción aquí observado para los dos

materiales es, sin embargo, inferior a lo reportado en la literatura para el ánodo comercial Ni-ZrO₂ que es de primer orden [17]. Esto significa que, a diferencia del Ni-ZrO₂, donde la reacción de vapor reformado podría ser considerada como una etapa elemental, sin presencia de reacciones competitivas, el vapor reformado se realiza en presencia de etapas elementales adicionales difícilmente dissociables para los materiales tipo CGO y LSM. Por lo tanto, los parámetros cinéticos obtenidos en este estudio corresponden a una cinética aparente de la reacción de vapor reformado de metano.

2.3.2 Orden de reacción con respecto al agua (β). En la Figura 9 se muestra la linealización logarítmica de la concentración de CO y CO₂ con respecto a la concentración de agua en el caso de CGO y LSM.

Figura 9. Relación entre $\text{Ln}[P_{\text{CO}_2+\text{CO}}]$ y $\text{Ln}[P_{\text{H}_2\text{O}}]$ de vapor reformado de metano sobre CGO (azul) y LSM (rojo), $T = 900^\circ\text{C}$ y $[\text{CH}_4] = 1,6 \pm 0,4 \%$ mol.



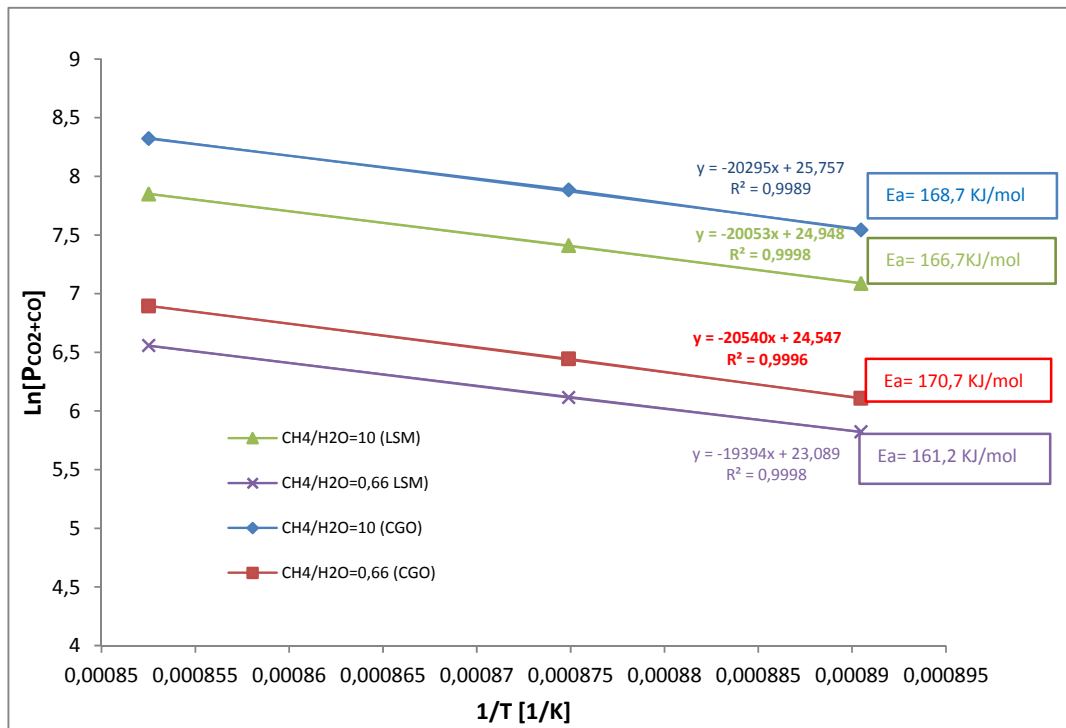
La pendiente de la recta corresponde al orden de reacción aparente β (Ecuación 12). El orden de reacción del agua calculado en el vapor reformado es de $0,0492 \pm 0,04$ y es $0,022 \pm 0,04$ usando como catalizador CGO y LSM, respectivamente. La dependencia con respecto al agua en los dos materiales es prácticamente nula, lo cual significa que la velocidad de reacción de

reformado no se ve afectada por el cambio en la concentración de este reactivo.

2.4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LAS REACCIONES DE REFORMADO

Utilizando el tramo de la prueba catalítica que consiste en estudiar el efecto de una variación de temperatura (900, 870, 850 °C) con relaciones de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=10$ y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}= 0,6$ (entre las horas 23 y 26, ver Anexo E) para los dos materiales, se calculó la energía de activación global utilizando la Ecuación (13).

Figura 10. Energía de activación de la reacción de reformado sobre el material CGO y LSM, en dos relaciones de reactivos ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=10$ y 0,66).



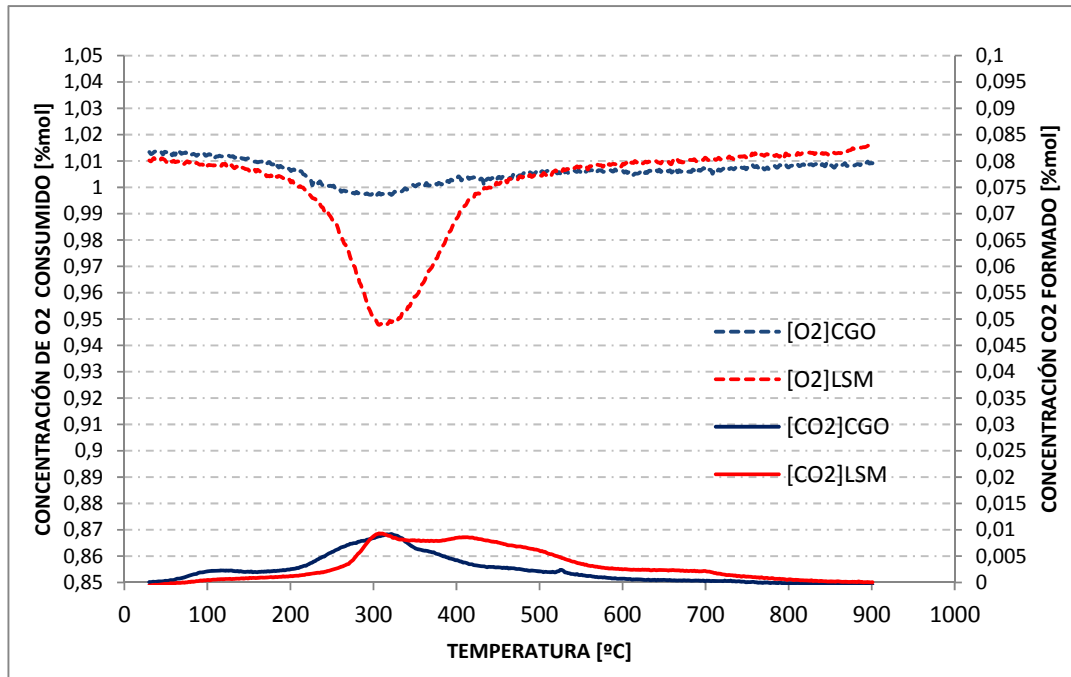
Como se puede observar en la Figura 10, el material CGO presenta una energía de activación de $168 \pm 2 \text{ kJ/mol}$, similar al ya reportado en la literatura

de 153 ± 10 kJ/mol [16] para este tipo de material. En cuanto a la energía de activación calculada para el material LSM, esta se estimó en 164 ± 2 kJ/mol, la cual es ligeramente menor que para CGO pero se encuentra dentro del rango hasta ahora reportado en la literatura en vapor reformado de ánodos SOFC (82 kJ/mol – 294 kJ/mol) [17].

2.5 DEPOSICIÓN DE CARBONO

En la Figura 11 se muestra el resultado de la prueba de oxidación a temperatura programada de los materiales CGO y LSM después de la prueba catalítica completa de vapor reformado de metano (ver Anexo E).

Figura 11. Concentración de O_2 consumido y CO_2 formado durante la prueba O_2 -TPO con rampa= 10 °C/min y $[O_2]= 1,01\%$ diluido en He, realizada después de la prueba catalítica completa de vapor reformado de metano sobre CGO y LSM.



En la figura 11 se observa la curva de concentración de oxígeno durante la prueba de TPO del material CGO, presentando un solo pico ancho de consumo

centrado sobre $T=300^{\circ}\text{C}$; la integración de este pico equivale al consumo total de oxígeno durante la prueba TPO. Siendo el mismo rango de temperatura que para el pico de formación de CO_2 , el consumo de oxígeno ($70,2 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) se atribuye a la oxidación de carbono depositado ($50,2 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) sobre el material durante la prueba catalítica. La diferencia entre los dos valores muestra que existe una cantidad pequeña de oxígeno consumido asociado a la reoxidación del material (ver Tabla 6), la cual se debe a una reoxidación de la ceria reducida durante la prueba catalítica. Esta reducción es seguramente subestimada, ya que es conocido los sitios superficiales del CGO se re-oxidan parcial- y rápidamente con el medio atmosférico a temperatura ambiente antes de realizar la prueba TPO [7]. Del punto de vista de la aplicación, la cantidad de CO_2 total formado equivalente a la integración de la curva de concentración de CO_2 muestra que la cantidad de depósitos de carbono formados durante la prueba catalítica es muy baja (ver Tabla 6), lo cual concuerda con la resistencia a la formación de coque de este material ya reportada en la literatura [7,16].

Tabla 6. Consumo de O_2 y formación de CO_2 durante la TPO después de la prueba catalítica.

Material	O_2 Consumido [$\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$]	CO_2 formado [$\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$]	O_2 reoxidación [$\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$]
CGO	70,2	50,2	20,0
LSM	277,55	69,0	208,55

En el caso del material LSM, se presenta también un pico de consumo en la curva de concentración de oxígeno, dentro del mismo rango de temperatura que para CGO ($T\sim 300^{\circ}\text{C}$), pero siendo más intenso que este último. En cuanto a la formación de CO_2 , la curva de concentración de CO_2 presenta dos pequeños picos sucesivos: uno a 300°C también, similar al caso anterior, y el segundo a aproximadamente 400°C (el cual se extiende hasta $T\sim 600^{\circ}\text{C}$). El primer pico es asociado claramente al consumo de oxígeno, lo que sugiere la posible oxidación de depósitos de carbono (coque). Integrando las curvas respectivas correspondiente al consumo de oxígeno y la producción de CO_2 durante el primer evento, los valores difieren bastante, lo que significa que el

consumo de oxígeno está asociado también a la reoxidación del material LSM que haya sido reducido durante la prueba, el cual, a la diferencia de CGO, no se reoxida con el medio atmosférico a temperatura ambiente (ver Tabla 6).

El segundo pico que se observa en la curva de producción de CO_2 podría explicarse por eliminación de especies carbonatos formados encima del material; dos hipótesis pueden explicar este fenómeno: esas especies carbonatos se formaron antes de la prueba TPO, cuando el material entró en contacto con el aire a temperatura ambiente (sin relación con el carbono depositado) o se formaron durante la prueba TPO debido a la producción de CO_2 por oxidación de coque, el cual óxido se volvió a adsorber en sitios específicos del material y a desorber a más alta temperatura. Es difícil tener certeza sobre el origen de esos carbonatos, sin embargo estas cantidades son pequeñas y tenerlas en cuenta no varía significativamente la cantidad de depósitos de carbono pues estos siguen siendo bajos y del mismo orden que el del CGO (ver Tabla 6). Otra vez, el nivel total de CO_2 producido por oxidación de coque, $69 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$, significa que el material no presenta mucha tendencia a esta formación, lo que constituye una ventaja para la aplicación.

2.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL MATERIAL LSM

En la Figura 12 se muestran los difractogramas del material LSM antes y después de la prueba catalítica. Como se puede observar, el material es estable en la prueba catalítica de vapor reformado de metano realizada a temperatura entre 850 y 900°C , ya que no se observa cambio importante en su estructura cristalina. El cálculo por refinamiento Rietveld/LeBail de los parámetros de red presentados en la Tabla 7 permite igualmente corroborar que el material se mantuvo estable a ese rango de temperatura y no sufrió degradación. La contracción del parámetro de red a , el aumento en el parámetro c y el volumen V de la celda se explica por el aumento del radio iónico del manganeso durante el proceso de reducción sufrido durante la prueba catalítica y que puede ser asociado a un cambio de estado de oxidación de Mn^{4+} a Mn^{3+} y posiblemente hacia Mn^{2+} ($R_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{VI}} = 0,86 \text{ \AA}$, $R_{\text{Mn}^{3+}}^{\text{VI}} =$

0,65 Å, $R_{Mn^{4+}}^{VI} = 0,53$ Å [18]) . Este material muestra un comportamiento similar al reportado en estudios anteriores [11, 12,14] para la fase análoga $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$, que presenta estabilidad en atmósfera reductora a 850°C.

Figura 12. Perfiles de difracción de rayos X del material LSM antes (en rojo) y después (en azul) de la prueba catalítica de vapor reformado de metano a $850^{\circ}C \leq T \leq 900^{\circ}C$.

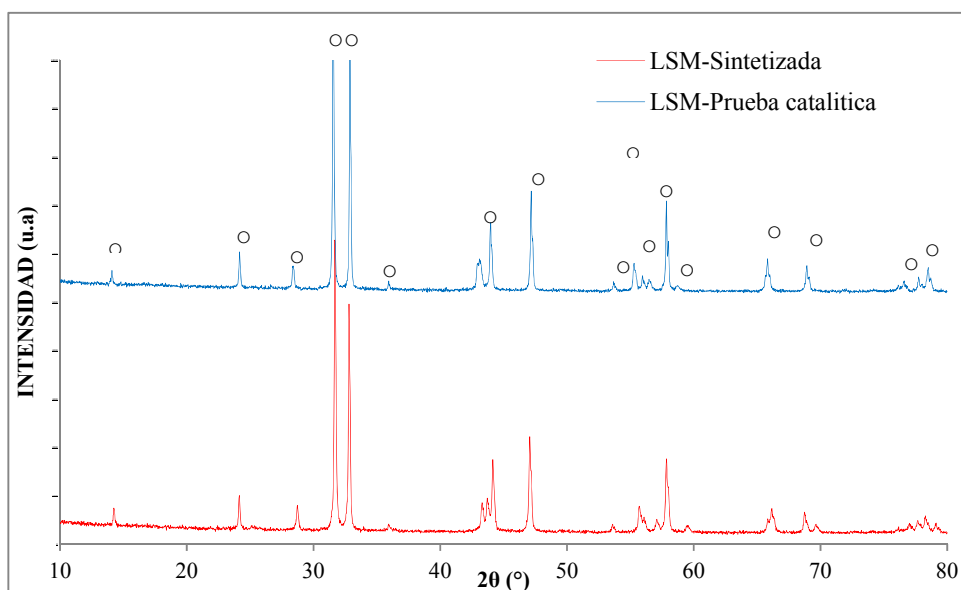


Tabla 7. Parametros de red y factores de ajuste determinados por refinamiento Rietveld del material LSM antes y después de la prueba catalítica de vapor reformado de metano a temperatura entre 850 y 900°C.

Parametros y factores	LSM- sintetizada antes de las pruebas catalíticas	LSM-después de Prueba catalitica
a=b (Å)	3,857(7)	3,850(7)
c (Å)	12,413(9)	12,567(8)
V (Å ³)	184,745(1)	186,360(1)
R _P (%)	5,79	6,18
R _{WP} (%)	7,52	7,89
R _E (%)	5,24	5,41
χ^2	2,06	2,13

3. CONCLUSIONES

- El material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ mostró tener buena estabilidad durante toda la prueba catalítica de vapor reformado de metano ($0,66 \leq \text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} \leq 10$, $T=900^\circ\text{C}$), logrando conservar su estructura sin formación de nuevas fases, lo que lo hace un material alternativo interesante para ánodo SOFC.
- El material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ presentó resistencia a la formación de depósitos de coque en la superficie del material (no mayor a $69 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) a las condiciones de vapor reformado evaluadas ($0,66 \leq \text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} \leq 10$, $T=900^\circ\text{C}$), siendo esta una característica importante para funcionar como ánodo SOFC.
- El material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ cataliza la reacción de vapor reformado (1) y la reacción global (3), siendo selectivo hacia la formación de CO_2 ($S_{\text{CO}_2} \geq 1$) para valores entre $1 \leq \text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} \leq 10$. Es decir presenta alto desplazamiento del gas al agua.
- La energía de activación global presenta un valor de $E_{a_{\text{LSM}}} = 164 \pm 2$ kJ/mol para LSM, encontrándose dentro del rango reportado en la literatura para el vapor reformado de ánodos SOFC (82 kJ/mol – 294 kJ/mol [17]).

4. RECOMENDACIONES

- Se recomienda evaluar la estabilidad catalítica del vapor reformado de metano del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ en presencia de compuestos azufrados, pues la resistencia a estos compuestos es otra característica que debe tener un ánodo SOFC para mejorar la posibilidad de utilizar gas natural como combustible.
- Se recomienda evaluar el comportamiento catalítico del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ con otro tipo de reformado como el reformado a seco de metano, pues este es otro importante mecanismo de producción de hidrógeno con alto atractivo, pues permite la disminución de los gases efecto invernadero (GEI) como CO_2 .
- Se recomienda evaluar el comportamiento catalítico del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ y su resistencia a la deposición de carbono con vapor reformado utilizando otros combustibles hidrocarbonados, especialmente de cadena larga como glicerol o etanol.
- Se recomienda la realización de una prueba de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) o Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el fin de lograr una plena identificación de los depósitos de carbón formados en la superficie del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. A. Gomez, "Síntesis y Caracterización del sistema LaSrCrFeO soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna," Tesis de grado Doctor en ciencias químicas. Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [2] U. Cano, "Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica," EN: *Boletín IEE*, pp. 208–215, Sep-1999.
- [3] C. Périllat, "Titanates de structures pérovskite et dérivées : Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC," Tesis de grado para doctor en ciencias y tecnología con especialidad en molécula y materia condensada. Université des Sciences et Technologie de Lille, 2010.
- [4] S. Bassil, "Procédé propre de production de chaleur et d'électricité à partir d'un biogaz produit à l'échelle domestique: Exemples de matériaux catalytiques de reformage du méthane.," Tesis de grado para doctor en materiales. Université de Lyon 1, 2006.
- [5] B. Jean-Pierre, Jonchère, Colin, "Production d'hydrogène à grande échelle à partir d'hydrocarbures," EN: *Actual. Chim.*, vol. 2, pp. 20–25, 2001.
- [6] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, "Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane," EN: *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 10, pp. 2507–2514, 2008.
- [7] B. Mosqueda, J. Toyir, A. Kaddouri, and P. Gélin, "Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria," EN: *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 361–367, 2009.

- [8] S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, and M. R. Somalu, "A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells," EN: *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 1–8, 2015.
- [9] C. Jin, Z. Yang, H. Zheng, C. Yang, and F. Chen, "La_{0.6}Sr_{1.4}MnO₄ layered perovskite anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells," EN: *Electrochem. commun.*, vol. 14, no. 1, pp. 75–77, 2012.
- [10] J. Mirzababaei and S. Chuang, "La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Perovskite: A Stable Anode Catalyst for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells," EN: *Catalysts*, vol. 4, no. 2, pp. 146–161, 2014.
- [11] S. A. Duran and A. L. Prada, "Síntesis y estudio de reactividad de los nuevos materiales A_{2-x}RE_xMnO₄ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con potencial aplicación como electrodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)," Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [12] M. A. Murcia and J. D. García, "La 0,5 Sr 1,5 MnO₄ como potencial material de electrodo en SOFC- Síntesis, Caracterización y Desempeño electroquímico," Tesis de grado. Universidad industrial de santander, 2014.
- [13] R. Calderón, "Oxidación Catalítica del metano sobre el material La_{0,25}Sr_{1,75}Mn O₄ tipo K₂NiF₄ preparado mediante el método de Pechini," Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [14] F. L. Durán, "Síntesis y Caracterización del material La_{0,5}Sr_{1.5}MnO₄ de estructura Ruddlesden-popper (n=1) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC," Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [15] G. Postole, K. Girona, J. Toyir, a. Kaddouri, and P. Gélin, "Catalytic steam methane reforming over Ir/Ce 0.9Gd 0.1O 2-x: Resistance to

coke formation and sulfur poisoning," EN: *Fuel Cells*, vol. 12, no. 2, pp. 275–287, 2012.

- [16] E. Ramírez-Cabrera, a. Atkinson, and D. Chadwick, "Catalytic steam reforming of methane over $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$," EN: *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 2, pp. 127–131, 2004.
- [17] K. Ahmed and K. Foger, "Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells," EN: *Catal. Today*, vol. 63, no. 2–4, pp. 479–487, 2000.
- [18] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," EN: *Acta Cryst*, vol. 32, pp. 752–753, 1976.
- [19] A. Parrales, M. Reyes, and W. Pine, "Cromatografía del gas natural," Tesis de grado. Escuela superior politécnica del litoral, 2012.
- [20] C. A. Querini and S. C. Fung, "Temperature-programmed oxidation technique: kinetics of coke- O_2 reaction on supported metal catalysts," EN: *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 117, pp. 53–74, 1994.
- [21] C. Li and T. C. Brown, "Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation," EN: *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 5, pp. 725–732, 2001.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Parrales, M. Reyes, and W. Pine, "Cromatografía del gas natural," Tesis de grado. Escuela superior politécnica del litoral, 2012.
- B. Jean-Pierre, Jonchère, Colin, "Production d'hydrogène à grande échelle à partir d'hydrocarbures," EN: *Actual. Chim.*, vol. 2, pp. 20–25, 2001.
- B. Mosqueda, J. Toyir, A. Kaddouri, and P. Gélín, "Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria," EN: *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 361–367, 2009.
- C. A. Querini and S. C. Fung, "Temperature-programmed oxidation technique: kinetics of coke-O₂ reaction on supported metal catalysts," EN: *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 117, pp. 53–74, 1994.
- C. Jin, Z. Yang, H. Zheng, C. Yang, and F. Chen, "La_{0.6}Sr_{1.4}MnO₄ layered perovskite anode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells," EN: *Electrochem. commun.*, vol. 14, no. 1, pp. 75–77, 2012.
- C. Li and T. C. Brown, "Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation," EN: *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 5, pp. 725–732, 2001.
- C. Périllat, "Titanates de structures pérovskite et dérivées: Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC," Tesis de grado para doctor en ciencias y tecnología con especialidad en molécula y materia condensada. Université des Sciences et Technologie de Lille, 2010.

- E. Ramírez-Cabrera, a. Atkinson, and D. Chadwick, "Catalytic steam reforming of methane over $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$," EN: *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 2, pp. 127–131, 2004.
- F. L. Durán, "Síntesis y Caracterización del material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ de estructura Ruddlesden-popper ($n=1$) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC," Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2012.
- G. Postole, K. Girona, J. Toyir, a. Kaddouri, and P. Gélin, "Catalytic steam methane reforming over $\text{Ir/Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$: Resistance to coke formation and sulfur poisoning," EN: *Fuel Cells*, vol. 12, no. 2, pp. 275–287, 2012.
- J. A. Gomez, "Síntesis y Caracterización del sistema LaSrCrFeO soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna," Tesis de grado Doctor en ciencias químicas. Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- J. Mirzababaei and S. Chuang, " $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Perovskite: A Stable Anode Catalyst for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells," EN: *Catalysts*, vol. 4, no. 2, pp. 146–161, 2014.
- K. Ahmed and K. Foger, "Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells," EN: *Catal. Today*, vol. 63, no. 2–4, pp. 479–487, 2000.
- M. A. Murcia and J. D. García, " $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ como potencial material de electrodo en SOFC- Síntesis, Caracterización y Desempeño

electroquímico,” Tesis de grado. Universidad industrial de santander, 2014.

R. Calderón, “Oxidación Catalítica del metano sobre el material $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{1,75}\text{MnO}_4$ tipo K_2NiF_4 preparado mediante el método de Pechini,” Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2012.

R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” EN: *Acta Cryst*, vol. 32, pp. 752–753, 1976.

S. A. Duran and A. L. Prada, “Síntesis y estudio de reactividad de los nuevos materiales $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con potencial aplicación como electrodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC),” Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2015.

S. Bassil, “Procédé propre de production de chaleur et d’électricité à partir d’un biogaz produit à l’échelle domestique: Exemples de matériaux catalytiques de reformage du méthane.,” Tesis de grado para doctor en materiales. Université de Lyon 1, 2006.

S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, and M. R. Somalu, “A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells,” EN: *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 1–8, 2015.

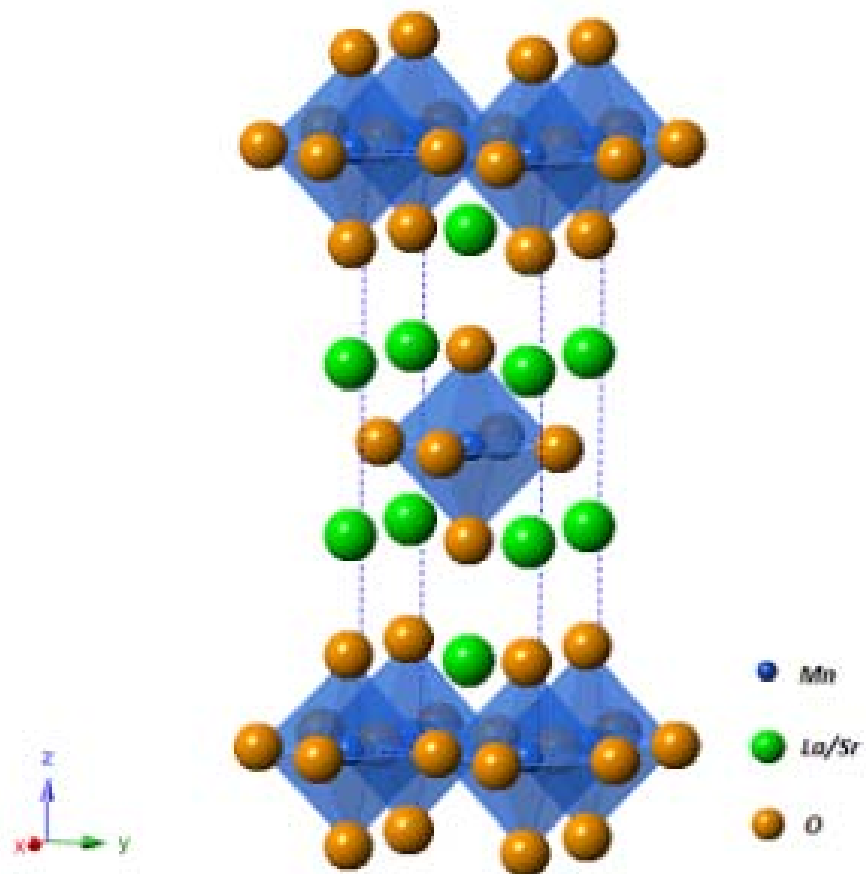
U. Cano, “Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica,” EN: *Boletín IEE*, pp. 208–215, Sep-1999.

Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, "Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane," EN: *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 10, pp. 2507–2514, 2008.

ANEXOS

Anexo A. Representación de la celda unidad $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$

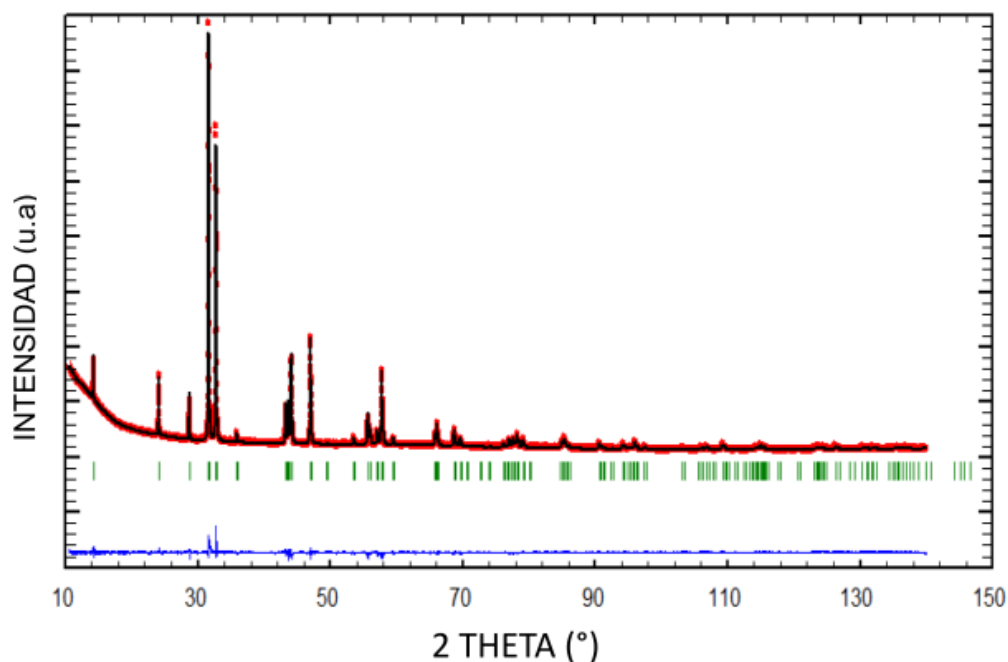
Figura A.1 Representación de la celda unidad de la estructura RP n=1 $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$, grupo espacial ($I4/mmm$).



Fuente: [12,13]

Anexo B. Patrón de DRX $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ después de síntesis

Figura B.1. Patrón DRX del material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ después de su síntesis.



Fuente: [12]

Figura B.2 Refinamiento de parámetros de red a y c para $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$.

	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ experimental	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ [18]	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ ICDD 100821
Sistema Cristalino	Tetragonal		
Grupo espacial	$I4/mmm$		
Z	2		
$a = b$ (Å)	3,8614(6)	3,8637	3,853
c (Å)	12,4178(6)	12,437	12,39
Vol. (Å³)	185,15(1)	185,66	183,9370
χ^2	1.75		
R_p	2.18		
	2.97		

Fuente: [12]

Anexo C. Técnicas de evaluación catalítica

C.1 Cromatografía de gases

Es una técnica de separación de los componentes volátiles de una mezcla mediante una serie de operaciones de equilibrio. Los componentes de la mezcla (solutos o analitos) se separan como resultado del diferencial de sorción entre dos fases diferentes, una estacionaria con una gran superficie y la otra, una fase móvil, que es un gas inerte que contiene los analitos y que se pone en contacto con la primera. La mezcla a separar y analizar puede ser un gas, un líquido o un sólido en algunos casos, pero requiere que sus componentes sean estables y tengan una presión de vapor de aproximadamente 0.1 torr a la temperatura de operación [19].

En el presente trabajo se utilizó un Cromatografo de gases (SRA Micro Gas Chromatograph R3000) equipado con detector de conductividad termica (TCD) y con 4 columnas de inyeccion automaticas (Porapak tamiz-molecular) apropiadas : columna A (MS5A (10 m), gas vector: Argon , P=28 psi, Tinyeccion= 90 °C, Tcolumna= 90 °C, Backflash=5s), columna B (MS5A(10 m), gas vector: helio , P=28 psi, Tinyeccion=90 °C, Tcolumna= 90 °C, Backflash=4 s), columna C (PLOTU (8 m), gas vector: helio , P= 25 psi, Tinyeccion= 90 °C, T columna= 75 °C), columna D (PPU 6 m), gas vector: helio , P= 25 psi, Tinyección= 90 °C, Tcolumna= 75 °C). El cromatografo tiene un tiempo de analisis de 120 segundos.

C.2 Prueba de oxidación a temperatura programada (TPO)

En un análisis con TPO, el sólido se expone a un flujo continuo de una mezcla de gas oxidante, generalmente un porcentaje de oxígeno diluido en He, mientras que la temperatura es incrementada linealmente. La velocidad de oxidación es continuamente seguida por la medición de la composición del contenido de O₂ de la mezcla de gases a la salida del reactor. El experimento permite la determinación de la cantidad total de oxígeno consumido [20]. El

sistema de detección de concentración de oxígeno y CO₂ fue un espectrómetro de masas PFEIFFER OMNISTAR (QMS). Las señales a 28 y 44 detectadas por el espectrómetro de masas permiten detectar y cuantificar la eventual presencia de depósitos de carbono después de las pruebas catalíticas de vapor reformado; sin embargo, esta técnica no permite distinguir entre el carbono depositado y las eventuales especies de carbonatos que pueden haberse formado por la reducción del material debida al metano [21].

- **Tratamiento señal O₂ y CO₂**

Dado que la señal emitida por el espectrómetro de masas está en amperios, el cálculo de las curvas de concentración en %mol de O₂ y CO₂, se hizo realizando el siguiente tratamiento:

Cálculo de la curva de concentración de O₂ (C.1) :

$$[O_2]_i = \frac{A_{iO_2}}{A_{refO_2}} * [O_2]_{REF} [=] [\%mol] \quad (C.1)$$

Dónde A_{iO_2} = datos del espectrómetro de masas , $[O_2]_{REF} = 1,01\%$

A_{refO_2} = línea recta base

La línea A_{refO_2} (C.2) se calcula utilizando dos puntos de la gráfica proporcionada por el espectrómetro de masas :

$$P1 = (A_{1O_2}, t_1) \quad P2 = (A_{2O_2}, t_2)$$

$$m = \frac{t_2 - t_1}{A_{2O_2} - A_{1O_2}} \quad b = A_{1O_2} - m * t_1$$

$$A_{refO_2} = m * t + b \quad (C.2)$$

Cálculo de la curva de concentración de CO₂ (C.3):

$$[CO_2]_i = \frac{A_{iCO_2}}{A_{refCO_2}} * [CO_2]_{REF} [=] [\%mol] \quad (C.3)$$

Dónde A_{iCO_2} = datos del espectrómetro de masas, $[CO_2]_{REF} = 1,01\%$,

A_{refCO_2} = línea recta base

La línea A_{refCO_2} se calcula de la misma manera con la ecuación (C.2)

- **Consumo de O₂ y formación CO₂ durante la TPO**

El consumo de O₂ y la formación de CO₂ se calcularon por medio de la integración de las curvas de concentración de O₂ y CO₂, utilizando la ecuación del método de integración llamado Regla del trapecio Simple (C.4).

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{i=1}^n (x_i - x_{i-1}) \frac{f(x_i) + f(x_{i-1})}{2} \quad (C.4)$$

Dónde: $f(x)$ es la curva de concentración que se desea integrar (O₂ o CO₂),

$(x_i - x_{i-1})$ es la diferencia de tiempos entre dos mediciones consecutivas

$f(x_i) + f(x_{i-1})$ es la suma de las concentraciones evaluadas en los tiempos de medición.

Anexo D. Generalidades del programa Fullprof

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

- **El método de Rietveld**

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

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof y su interfaz gráfica WinPLOTR. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la Ecuación de Berar y Lelann

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, desplazamientos atómicos).

- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase). Los parámetros refinados fueron: función del background, posición zero point, factor de escala, parámetros de la celda unidad, contribución a la forma del pico, parámetros U, V, W y coeficientes asimétricos.

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

$$S_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (D.1)$$

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

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum S_f \sum j_{fk} \cdot L_{p_{fk}} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (D.2)$$

Dónde:

y_{bi} = representa la intensidad del Background en el punto 2θ

S_f = representa el factor de escala de la fase f

J_{fk} = es el factor de Multiplicidad de la k -ésima reflexión.

$L_{p_{fk}}$ = contiene los factores de corrección de Lorentz-Polarización.

O_{fk} = es un factor de corrección de absorción y/o microabsorción

$|F_{fk}|$ = es el factor de estructura correspondiente al pico k de la fase f

Ω_{ifk} = describe la función de forma de los picos

La primera sumatoria corresponde a todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la segunda sumatoria a todas las reflexiones k_1 a k_2 que contribuyen al i -ésimo paso.

- **Parámetros de pico**

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

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (D.3)$$

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

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables (x_1, \dots, x_{m-n}) de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La

selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (International Centre Structural Database) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>), la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (The Cambridge Structural Database System) (ver www.ccdc.cam.ac.uk) y la IUCr (International Union Crystallographic) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

- **Criterios de ajuste**

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

$$R_p = \sum |y_i - y_{ci}| / \sum |y_i| \quad (D.4)$$

$$R_{wp} = [\sum W_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum W_i y_i^2]^{1/2} \quad (D.5)$$

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum W_i y_i^2]^{1/2} \quad (D.6)$$

$$X^2 = GOF = [S_Y / (N - P)]^{1/2} \quad (D.7)$$

R_p representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el background como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado

suele representar más al background (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción.

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

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

X² es el parámetro utilizado para realizar el test de bondad de ajuste (GOF: goodness of fit). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de Sy dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros Rwp y Re. Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el Rb (Factor R - Bragg) y el Rf (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$Rb = \sum |I_o - I_c| / \sum |I_o| \quad (D.8)$$

$$Rf = \sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}| / \sum |I_o^{1/2}| \quad (D.9)$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de éstos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_{ci} vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades ($y_i - y_{ci}$) vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.¹

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

Anexo E. Prueba catalítica completa de vapor reformado de metano

En las figuras D.1 y D.2 se muestra la prueba catalítica completa de vapor reformado para los materiales CGO y LSM, respectivamente, la cual se integra por los ensayos descritos en la metodología en el siguiente orden cronológico:

1. Prueba de variación de concentración de metano a 900 °C (ver Tabla 3), entre las horas 0 y 2, entre las horas 16 y 18, y entre las horas 20 y 22.
2. Prueba de variación de concentración de agua a 900 °C (ver Tabla 4), entre las horas 18 y 20.
3. Prueba de estabilidad relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}= 2,5$ a 900 °C, entre las horas 2 y 16.
4. Prueba de variación de temperatura (900 °C, 870 °C, 850 °C) y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=10$, entre las horas 22 a 24.
5. Prueba de variación de temperatura (900 °C, 870 °C, 850°C) y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=0,66$, entre las horas 24 a 26.
6. Prueba de estabilidad con relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}= 10$ a 900 °C, entre las horas 26 y 40.

Figura E.1. Concentración de CH₄, H₂, CO₂ y CO en ppmvol en función del tiempo durante el vapor reformado de metano sobre el material Ce_{0,9}Gd_{0,1}O₂ Praxair lote 03-p4358dm con BET= 40,9 m²/g , preactivado con N₂ (3 L/h) y probado en diferentes relaciones CH₄:H₂O (10, 5, 2.5, 2, 1, 0.6) y temperaturas (900, 870, 850 °C), durante 40 horas.

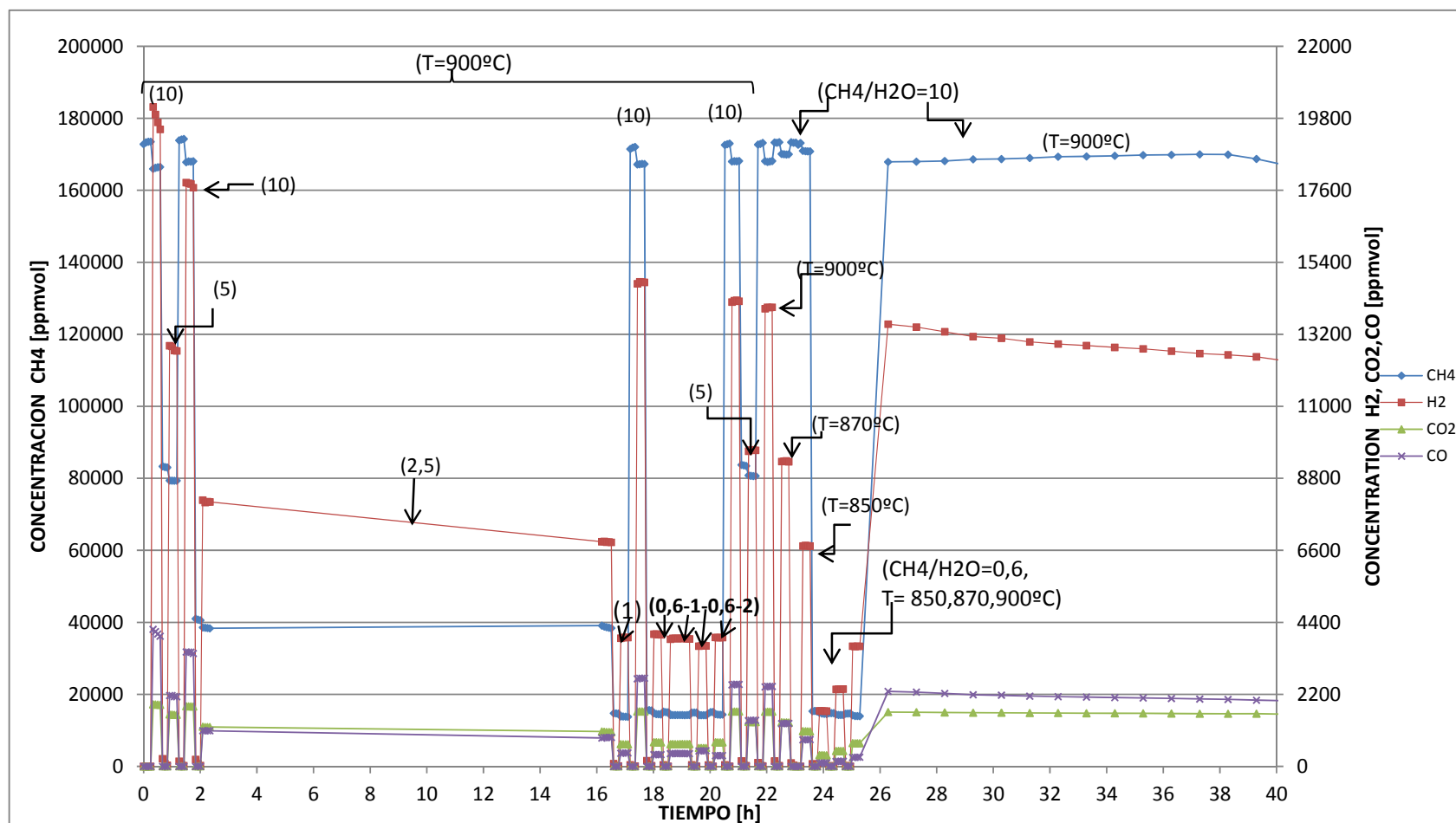


Figura E.2. Concentración de CH₄, H₂, CO₂ Y CO en ppmvol en función del tiempo durante el vapor reformado de metano sobre el material La_{0,5}Sr_{1,5}MnO₄ con BET= 1,93 m²/g preactivado con N₂ (3 L/h) y probado en diferentes relaciones CH₄:H₂O (10, 5, 2.5, 2, 1, 0.6) y temperaturas (900, 870, 850 °C), durante 40 horas.

