

ESTRUCTURA METÁLICA DE CATALIZADORES BASADOS EN PEROVSKITA $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ EN METANO REFORMADO CON CO_2 Y O_2

STRUCTURED METAL CATALYSTS BASED ON PEROVSKITE $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ FOR METHANE REFORMING WITH CO_2 AND O_2

Adriana García^{1*}, Luis V. García², Mireya Goldwasser² y Carmen M. López²

(1) Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química,
Apartado 48057, Caracas 1020-A, Venezuela

(2) Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química Caracas,
Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela

*autor de contacto (e-mail: adriana.ucv@gmail.com)

Recibido: 19/11/2010 - Evaluado: 30/11/2010 - Aceptado: 14/12/2010

RESUMEN

Se prepararon catalizadores metálicos estructurados constituidos por perovskitas con composiciones $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ soportadas sobre estructuras cónicas de una malla de acero inoxidable 316, a fin de estudiar el efecto de la estructura metálica en la reacción. Estos fueron evaluados en el reformado de metano con CO_2 y O_2 , realizando la comparación con el mismo catalizador en polvo. Las condiciones de reacción fueron seleccionadas a partir de barridos de temperatura de reacción y de relación CH_4/CO_2 de la alimentación. Se alcanzó una conversión máxima de 88% y relación H_2/CO de 1.6, para la perovskita de mayor contenido de Co a 850 °C y composición molar 6/1/3 en $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$. Los catalizadores estructurados en forma de cono y en polvo presentaron un comportamiento similar. La sustitución de La por Ce no generó diferencias apreciables en el comportamiento catalítico. El uso de una estructura metálica similar a un empaque comercial, parece mejorar la estabilidad del catalizador de perovskita $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ con una mayor relación H_2/CO en los productos.

ABSTRACT

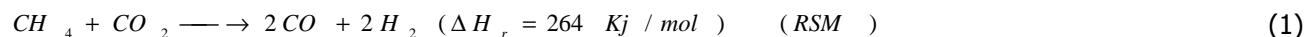
Perovskites with the compositions $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, were supported over metallic conic structures made of stainless steel, with the aim of study the influence of the metallic structure on the reaction. These catalysts were evaluated in methane reforming with CO_2 - O_2 , by comparing with the same catalyst in powder. The reactions conditions were established by modifying reaction temperature and CH_4/CO_2 feed ratio. With the perovskite of higher cobalt content, at 850 °C and molar composition 6/1/3 as $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$, it was achieved a methane conversion of 88% and a ratio H_2/CO of 1.6. A similar behavior was observed for the metal conic structured catalysts and powder catalysts. The substitution of La by Ce does not produce appreciable differences in catalytic behavior. Tests with a metallic structure similar to a commercial package seem to improve catalytic stability of $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ perovskite, achieving a higher H_2/CO ratio in the products.

Palabras clave: perovskitas; catalizadores estructurados; reformado de metano; gas de síntesis

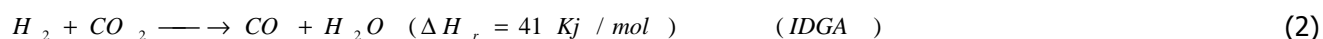
Keywords: perovskite; structured catalyst; methane reforming; synthesis gas

INTRODUCCIÓN

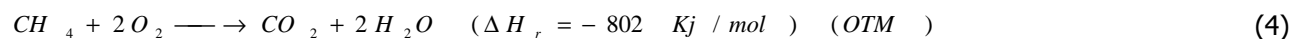
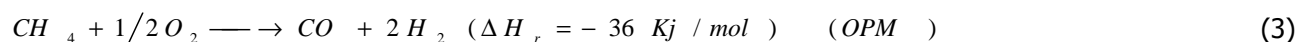
El reformado de metano con dióxido de carbono, también conocido como reformado seco de metano (RSM), es uno de los métodos para obtención de gas de síntesis que utiliza dos de los principales contribuyentes al efecto invernadero. El RSM representado por la ecuación (1), es una reacción endotérmica que produce gas de síntesis con relación H₂/CO 1 molar, el cual constituye un intermediario importante para la producción de metanol y de hidrocarburos líquidos a partir de síntesis de Fischer-Tropsch (James et al., 2010; Dry, 2002)



Existe un número considerable de investigaciones reportadas en la literatura sobre el estudio del RSM. Este proceso no ha alcanzado la comercialización, debido a las siguientes limitaciones: (i) la alta endotermicidad de la reacción implica un consumo grande de energía; (ii) desactivación de los catalizadores usados por deposición de coque y (iii) la inevitable formación de agua como producto colateral que disminuye la relación H₂/CO. La reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (IDGA) ecuación (2)) es una de las principales fuentes de formación de agua (Wang et al., 2009; Guzzi et al., 2010; Kim et al., 2007; Liu et al., 2010).



La combinación de reacciones de oxidación parcial (OPM, ecuación (3)) y total de metano (OTM, ecuación (4)), de naturaleza exotérmica han sido empleadas conjuntamente con el RSM obteniendo resultados prometedores (Gao et al., 2009; Li et al., 2008; Múnera et al., 2010). El proceso combinado resulta más conveniente, ya que el acoplamiento de reacciones exotérmicas con endotérmicas puede facilitar la transferencia de calor entre ambas reacciones, haciendo que la oxidación pueda operar de una manera segura y al mismo tiempo que el proceso de RSM resulte más eficiente en términos de consumo de energía.



El uso de óxidos tipo perovskita ABO₃, es una buena alternativa ya que es posible producir partículas metálicas con alta dispersión, disminuyendo así la formación de coque en la reacción (Goldwasser et al., 2005a; Choudary y Mondal, 2006; Goldwasser et al., 2005b; Pereñinguez et al., 2010). La actividad catalítica de mezclas de óxidos tipo perovskitas, puede ser modificada por sustitución parcial de los cationes A o B. Sin embargo, el carácter refractario a la conducción de calor de los óxidos tipo perovskita, los hace menos adecuados para los procesos combinados. Por otra parte, las estructuras metálicas usadas como soportes presentan ventajas, por sus mayores coeficientes de transferencia de calor en comparación con los soportes cerámicos (Kolodziej et al., 2001). Si la estructura metálica usada es abierta, se tiene la ventaja adicional de ocasionar menores caídas de presión en el lecho catalítico, parámetro muy importante a nivel industrial.

En el presente trabajo se estudió el reformado combinado de metano con CO₂-O₂ empleando como precursor catalítico el óxido tipo perovskita LaFeO₃, con sustitución de Fe por Co y de La por Ce La_{1-y}Ce_yCo_{1-x}Fe_xO₃, soportado en estructuras metálicas abiertas con diferentes formas. El funcionamiento de estos sistemas fue comparado con el catalizador sin soportar.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización de los catalizadores

La preparación de los catalizadores metálicos estructurados, involucró las siguientes etapas:

(i) Elaboración y tratamiento de las estructuras metálicas: Partiendo de una malla metálica de acero inoxidable 316 (en círculos de 3 cms de diámetro), se construyeron conos que luego fueron tratados a temperatura

ambiente con una solución de HCl durante 24 horas, con la finalidad de obtener una mayor rugosidad en la superficie y mejorar la adherencia de la perovskita.

(ii) Recubrimiento de las estructuras metálicas con la perovskita: Las perovskitas fueron preparadas empleando el método sol-gel, con una base polimérica 50:50 de ácido cítrico y etilenglicol a pH 4 (Majid et al., 2005). Esta base es sometida a evaporación controlada a 60 °C hasta la formación de un gel. En este punto se agregan las soluciones acuosas de los precursores metálicos, y se continúa la evaporación entre 60 y 80 °C, hasta formarse un segundo gel. Luego se introducen las estructuras metálicas, para recubrimiento con el gel formado.

(iii) Las estructuras recubiertas con el gel son sometidas a un proceso de termólisis, calentando desde temperatura ambiente hasta 200 °C con una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min, manteniendo la temperatura final por 2 horas, y continuando el calentamiento a la misma velocidad hasta 400 °C durante 5 h. El polvo que se desprende de la estructura después de este proceso se tritura y es empleado como catalizador en polvo.

(iv) Finalmente, el catalizador en polvo y el soportado sobre las estructuras se someten a un proceso de calcinación, desde temperatura ambiente a 400 °C (1°C/min) bajo flujo de aire, y luego de 400 °C a 900 °C a igual velocidad bajo flujo de oxígeno.

Se prepararon las siguientes composiciones de perovskitas: $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$; $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$; $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, en su forma soportada y en polvo. Las perovskitas en polvo fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas:

Espectroscopía de infrarrojo: realizada en un equipo Thermo Nicolet modelo Nexus FT-IR 470 doble haz, de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , usando una proporción muestra: KBr de 1:3.

Determinación de área específica S_{BET} : mediante adsorción de N_2 en un equipo Micromeritics ASAP-2010, empleando el método de un solo punto.

Difracción de Rayos X (DRX): para identificación de las fases presentes. Se utilizó un equipo Bruker AXS D-8 Advance, con una fuente de Co ($\lambda=1.48897\text{ \AA}$), y barrido del ángulo 2θ entre 20 y 80°.

Reducción de hidrógeno a temperatura programada, RTP: realizada en un equipo ThermoQuest TPD/R/O, modelo 1100. Se utilizaron alrededor de 50 mg de muestra, calentando de temperatura ambiente a 1000 °C a 10 °C/min, usando un 20 mL/min de 7.5 % de H_2 en Argón.

Los catalizadores en polvo y soportado sobre la estructura metálica fueron examinados mediante Microscopía Electrónica de Barrido, (MEB) para examinar la morfología de las muestras y el recubrimiento de las estructuras. El análisis fue realizado en un microscopio electrónico HITACHI S-500, acoplado con análisis químico mediante detector EPMA (Electron Probe X-Ray MicroAnalyzer), Jeol JXA-8900R.

Pruebas catalíticas

Las condiciones de reacción fueron fijadas en base a trabajos previos (Goldwasser et al., 2005b), tomando en cuenta los límites de explosividad de la mezcla metano, oxígeno y dióxido de carbono. Previo a la reacción los sólidos fueron reducidos bajo flujo de hidrógeno (50 ml/ min) a 700 °C durante 8 h. Luego de la reducción la temperatura fue ajustada a la temperatura de reacción haciendo circular Ar para desalojar el H_2 . Se utilizó un sistema de flujo continuo a presión atmosférica, con un reactor de lecho fijo. La corriente de salida del reactor fue analizada mediante cromatografía de gases, en un equipo Varian 3000, con detector de conductividad térmica. Los valores de conversión de metano, oxígeno y CO_2 , fueron calculados a partir de las áreas reportadas

por el equipo, tomando nitrógeno como compuesto de referencia, mediante la ecuación (5), donde los subíndices s y e, corresponden a salida y entrada al reactor respectivamente.

$$\% X_i = \left(1 - \frac{(A_i / A_{ref})_s}{(A_i / A_{ref})_e} \right) * 100 \quad (5)$$

La relación H₂/CO en la corriente de salida, fue determinada mediante la ecuación (6), evaluando previamente los factores de respuesta (f).

$$\frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CO}} = \frac{A_{H_2}}{A_{CO}} * \frac{f(H_2/N_2)}{f(CO/N_2)} * \frac{PM_{CO}}{PM_{H_2}} \quad (6)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las perovskitas

Los óxidos tipo perovskita presentaron dos bandas características en la zona de infrarrojo, entre 600-800 cm⁻¹ (v₁) y entre 400-500 cm⁻¹ (v₂). El alargamiento del enlace entre el átomo central y los átomos de oxígeno de la parte inferior y superior del octaedro, genera la primera banda. El segundo modo de vibración asignado a la deformación producida por el cambio de ángulo de enlace entre los oxígenos del vértice superior e inferior, produce la segunda banda característica.

En la Tabla 1, se muestran las frecuencias de las bandas características de perovskitas, observadas en los sólidos preparados. La magnitud de las vibraciones v₁ y v₂, dependen de las masas relativas que conforman el enlace B-O, así como de la fuerza del enlace. Tomando en cuenta que los óxidos ternarios sintetizados poseen especies de Co y Fe con valores de radio similar en la posición B de la perovskita, se puede asumir que los desplazamientos v₁ corresponden a la fuerza de los enlaces B-O. De acuerdo a los datos mostrados en la Tabla 1, se tiene el siguiente orden de fuerza de enlace: La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.6}Fe_{0.4}O₃ > LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O₃ > LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃.

Es de esperar que la facilidad de reducción siga el orden inverso al de la fuerza de enlace.

Los valores de área específica de las perovskitas (Tabla 1), son típicos de estos sólidos y corresponden principalmente al área externa (Goldwasser et al., 2005a).

Tabla 1: Bandas de infrarrojo y área específica (S_{BET}) de las perovskitas sintetizadas.

| Sólido | v ₁ (cm ⁻¹) | v ₂ (cm ⁻¹) | S _{BET} (m ² /g) |
|--|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| LaCo _{0.6} Fe _{0.4} O ₃ | 591 | 417 | 6 |
| LaCo _{0.4} Fe _{0.6} O ₃ | 597 | 412 | 8 |
| La _{0.9} Ce _{0.1} Co _{0.6} Fe _{0.4} O ₃ | 605 | 405 | 4 |

Todos los sólidos presentaron como fase principal un patrón típico de una estructura tipo perovskita ABO₃. Como ejemplo se muestra en la Figura 1A el patrón de DRX de la perovskita calcinada LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O₃. Sin embargo, se observaron algunas líneas de difracción correspondientes a los óxidos precursores de lantano, hierro y cobalto. Esta disgregación de fases puede haber ocurrido durante el proceso de termólisis, debido a la diferencia en estabilidad térmica de los enlaces metal-ácido carboxílico, y al uso de mezclas no exactamente estequiométricas.

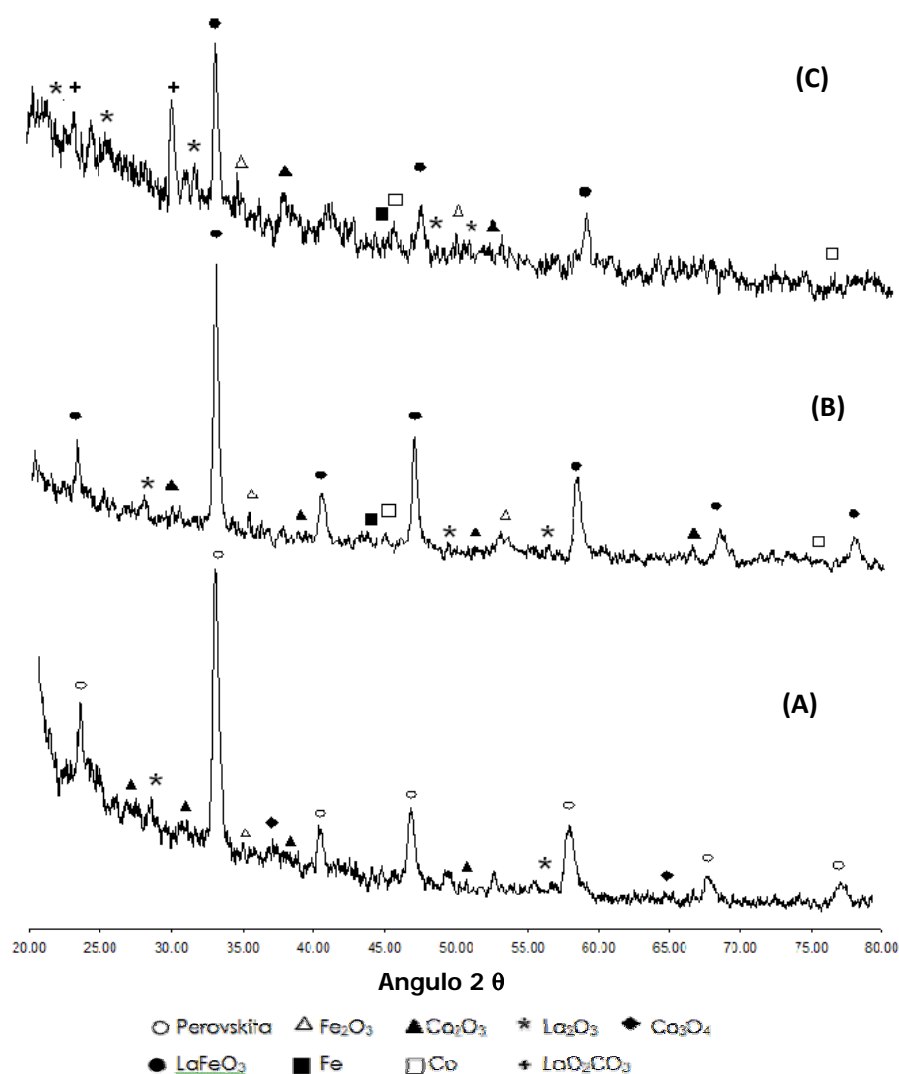


Fig. 1: Patrones de DRX de la perovskita $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$, (A) calcinada, (B) reducida y (C) después de reacción.

En el patrón de DRX de las perovskitas con Fe y Co, en su forma reducida se observaron líneas que indican la presencia de los óxidos de los metales presentes, conservando las líneas características de la estructura de perovskita (Figura 1B), además las líneas características de Fe y Co como metal fueron de baja intensidad, indicando una baja proporción de metales en el sólido. Incluso después de reacción, se mantienen las líneas características de la perovskita, tal como se puede apreciar en la Figura 1C.

En el caso de la perovskita con Ce, $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, se obtuvo un mayor cambio estructural, con destrucción casi total de la fase de perovskita en la muestra reducida, con respecto a la muestra fresca. En la muestra sintetizada (Figura 2A), se observaron líneas de difracción poco intensas, correspondientes a óxido de cerio, debido a que no todo el cerio introducido forma parte de la estructura perovskítica. En el patrón de DRX de la muestra reducida (Figura 2B), se observaron las líneas características de los óxidos de Ce, La, Fe y Co, donde los dos primeros presentaron las señales más intensas, y líneas características de Fe y Co metálicos, más intensas que en el caso de las perovskitas de Fe y Co.

Los perfiles de RTP de hidrógeno de las perovskitas se presentan en las Figuras 3A, 3B y 3C. En trabajos previos (Goldwasser et al., 2005 b) ha sido reportado el perfil de reducción de las perovskitas LaFeO_3 y LaCoO_3 , obteniéndose para la primera que la reducción comienza a 800 °C y no es completamente reducida a temperaturas mayores a 900 °C. Para la perovskita LaCoO_3 se observó un primer pico de consumo de H_2 alrededor de 380 °C, atribuido a la reducción de especies de Co^{+3} a Co^{+2} y un segundo pico alrededor de 580 °C asignado a la reducción de Co^{+2} a Co^0 . En base a este estudio se realizó la asignación de los picos de reducción para los sólidos estudiados. La perovskita con mayor contenido de Co ($\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$) presentó dos picos de reducción a temperaturas de 395 y 410 °C (Figura 3 A), correspondientes a la reducción de Co^{+3} a Co^{+2} y luego de Co^{+2} a Co^0 , respectivamente. Con la perovskita de menor contenido de Co ($\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$) se obtuvo un solo pico con un máximo en 480 °C (Figura 3B) y la perovskita con Ce (Figura 3(C) $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$), presentó un perfil de RTP similar con un máximo en 550 °C. En los dos últimos casos es probable el solapamiento de los dos picos de reducción observados en la perovskita con mayor contenido de Co.

Para todos los sólidos se observó la salida incompleta de un segundo pico a temperatura mayor de 980 °C, correspondiente a la reducción del Fe. De acuerdo a la temperatura observada para los máximos de reducción, la facilidad de reducción de los sólidos tiene el siguiente orden: $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3 > \text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3 > \text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$.

Este orden es contrario al orden de la fuerza de enlace indicado por la frecuencia de las bandas de infrarrojo, tal como se debería esperar. La presencia de mayor cantidad de hierro y de cerio en la perovskita, origina una mayor interacción de los metales (Co y Fe) con el soporte constituido por el óxido de lantano y cerio que queda después de la reducción de la perovskita (La_2O_3), ocasionando un incremento en la temperatura de reducción.

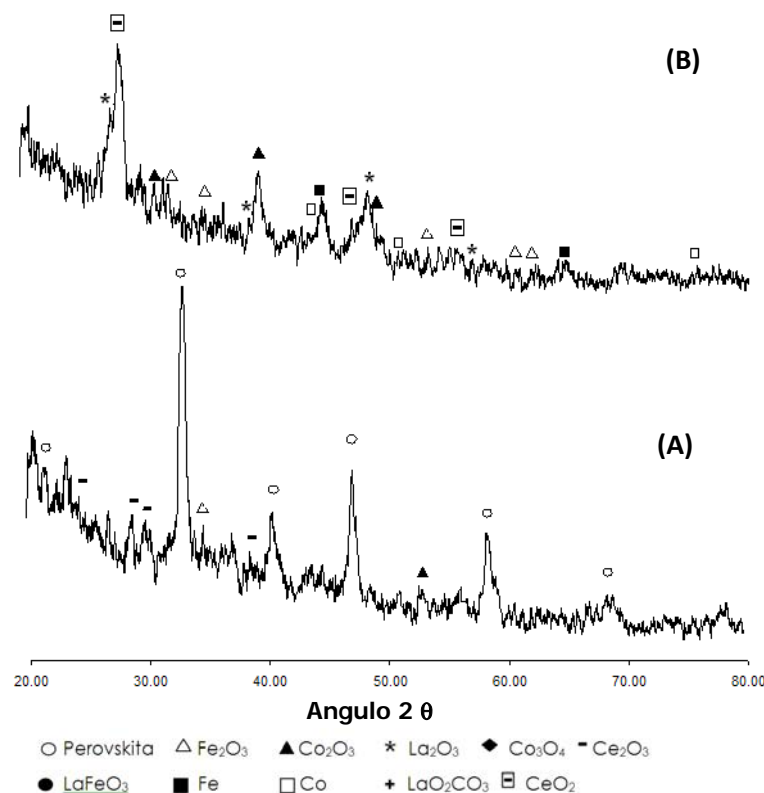


Fig. 2: Patrones de DRX de la perovskita $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, (A) fresca (B) reducida

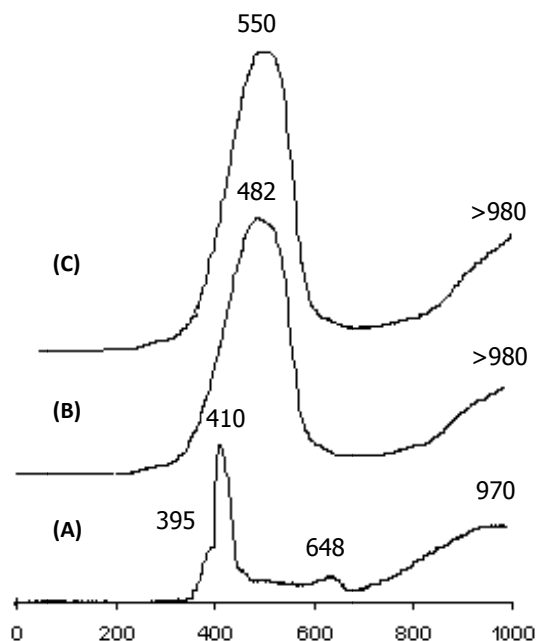


Fig. 3: Perfil de RTP de H_2 para la perovskita (A) $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$, (B) $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ y (C) $La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_3$

En la Figura 4 se muestran las micrografías de la perovskita $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ soportada sobre la malla metálica, en su forma reducida y después de reacción. Las perovskita sintetizada y reducida presentaron una morfología de hojuelas con aspecto coralino. Después de reacción, se observó un aspecto diferente, aparentemente con mayor recubrimiento de sólido. Este cambio en la morfología fue atribuido a la formación de dioxomonocarbonato de lantano LaO_2CO_3 , de acuerdo a lo reportado en la literatura (Slagtern et al., 1997).

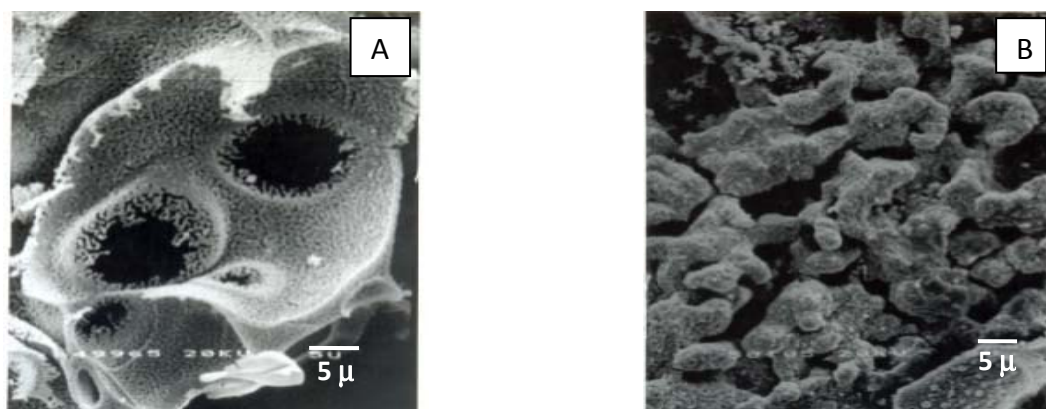


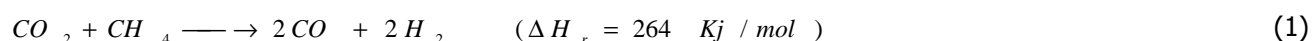
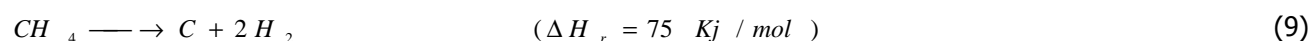
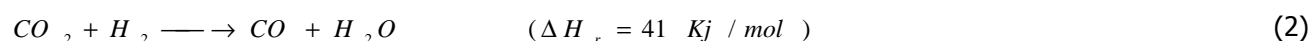
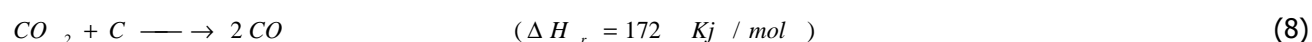
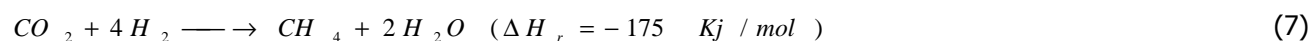
Fig. 4: Micrografía de la perovskita soportada: (A) reducida (3000X); (B) después de reacción (2500X).

Pruebas catalíticas

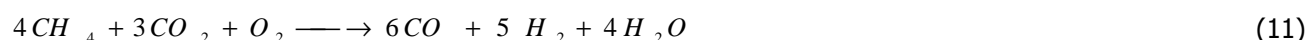
En base a trabajos anteriores se fijaron las condiciones de velocidad espacial y relación molar CH_4/O_2 de la alimentación, como 24 L/h.g de catalizador y 2 molar, respectivamente (Goldwasser et al., 2005b). Para fijar la temperatura de reacción y la relación molar CH_4/CO_2 de la alimentación se realizaron barridos de temperatura y de la relación CH_4/CO_2 en la alimentación, empleando la perovskita soportada $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ como catalizador.

La temperatura fue variada entre 700 y 850 °C a una relación fija CH₄/CO₂ de 2, alcanzando la máxima conversión de metano (77%) a 850 °C. Luego a esta temperatura, se varió la relación CH₄/CO₂ de la alimentación entre 1 y 8, obteniendo los valores de conversión presentados en la Tabla 2. El máximo valor de conversión de metano (88%) se obtuvo para la relación CH₄/CO₂ igual a 6.

Bajo las condiciones de trabajo las reacciones de oxidación parcial y total (ecuaciones 3 y 4), se llevan a cabo antes de llegar al lecho catalítico, ya que estas reacciones están favorecidas termodinámicamente y cinéticamente. Para la reacción en blanco (sin catalizador) se obtuvo un 80 % de conversión de oxígeno, indicando una fuerte contribución de la reacción en fase homogénea. En base a este resultado se considera que los reactivos que llegan a la superficie del catalizador están constituidos por el metano y los productos de las reacciones de oxidación, siendo posible un esquema donde estén presentes las siguientes reacciones:



Para relaciones CH₄/CO₂ igual a 1 son posibles todas las reacciones anteriormente planteadas, las cuales combinadas con la oxidación total y parcial dan como resultado la siguiente reacción total



Para la ecuación 11 la relación teórica H₂/CO es 0,83 en acuerdo con la obtenida experimentalmente de 0,92; y de acuerdo a la estequiometría se esperaría una mayor conversión de metano que la de dióxido de carbono como efectivamente es observado. A medida que la relación CH₄/CO₂ aumenta, el efecto neto es una disminución de la presión parcial del CO₂, lo cual disminuye la ocurrencia de las reacciones 7, 8 y 2. Al desfavorecer la metanación (ecuación 7) la conversión de metano aumenta y al haber menor cantidad de CO₂, éste pasa a ser el reactivo limitante, explicándose así el aumento de la conversión de CO₂ a medida que la relación CH₄/CO₂ aumenta. Por otra parte se favorecería la reacción de desplazamiento de gas de agua (inversa de la ecuación 2) lo que explicaría el aumento en la relación H₂/CO.

Tabla 2: Valores de X_{CH₄}, X_{CO₂}, y relación H₂/CO en los productos, con la perovskita soportada LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃ y CH₄/CO₂ variable.

| CH ₄ /CO ₂ | X _{CH₄} | X _{CO₂} | H ₂ /CO |
|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 8 | 86 | 100 | 1.75 |
| 6 | 88 | 100 | 1.60 |
| 4 | 80 | 55 | 1.24 |
| 2 | 76 | 64 | 1.20 |
| 1 | 65 | 56 | 0.92 |

V.e= 24L/hgr, T_{reaccion}=850° C, t_{corrido}=24h, M_{catalizador}=200 mg

De esta forma se seleccionaron las condiciones de reacción de Temperatura = 850 °C; Velocidad espacial= 24 L/h.g de catalizador; composición molar de la alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 6:1:3$; gas diluyente= argón; tiempo de corrida = 24 h, para las pruebas catalíticas que se presentan a continuación. En la Figura 5, se muestran los porcentajes de conversión para CH_4 y CO_2 en función del tiempo de corrida para las perovskitas que contienen La, Fe y Co en polvo. Para ambos catalizadores la relación H_2/CO en los productos estuvo alrededor de 1.5 molar. En todas las pruebas la conversión de O_2 fue 100%.

En primer lugar, se observó una buena estabilidad de ambos catalizadores durante el tiempo de corrida, sin presentar tiempo de inducción. Como se puede apreciar, se logran mayores conversiones de CH_4 y CO_2 con la perovskita de mayor contenido de Co. En trabajos previos (Goldwasser et al., 2005a; 2005b), se reportan estos catalizadores como los más activos de las composiciones La-Co en perovskitas, atribuyéndose al cobalto la actividad encontrada en el reformado de metano.

El hierro es un metal fácil de oxidar, dado que se usan los reactivos CO_2 y O_2 es probable que a las condiciones de reacción, el hierro reducido "in situ" pueda formar diferentes óxidos e incluso pase de nuevo a formar una estructura de perovskita. No obstante, estudios previos (Goldwasser et al., 2005a; 2005b) exponen que es factible que parte del hierro se encuentre en la estructura y que en el proceso de formación y reducción del catalizador forme una especie de aleación Fe-Co, haciendo que el sólido sea más estable que los sólidos que contienen los metales por separado.

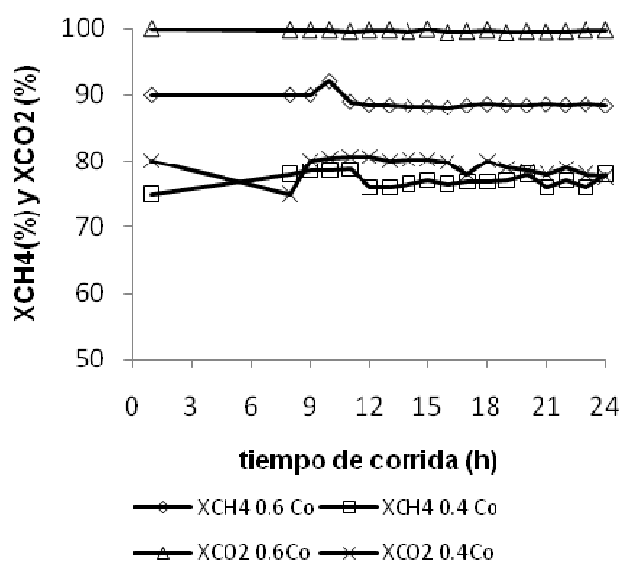


Fig. 5: Resultados de las pruebas catalíticas con las perovskitas $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ sin estructurar.

Posteriormente se evaluaron los catalizadores estructurados de ambas perovskitas para comparación con el catalizador sin soportar. De nuevo, el catalizador con mayor contenido de Co fue el más activo, presentando ambos catalizadores una buena estabilidad durante las 24 h de corrida. No se observaron diferencias apreciables en el comportamiento catalítico, entre el catalizador estructurado y en polvo, tal como se puede ver a partir de la Tabla 3. Sin embargo, con el uso de las estructuras metálicas abiertas se espera una menor caída de presión sin alterar la conversión de metano, lo cual es muy importante a nivel industrial.

El catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ estructurado y en polvo, mostró una buena estabilidad catalítica en una prueba de 78 h de duración. Para ambos catalizadores se obtuvieron valores similares de conversión de CH_4 (90%), conversión de CO_2 (98%) y relación H_2/CO (1.54).

Tabla 3: Valores promedios de X_{CH_4} , X_{CO_2} y relación molar H_2/CO de los productos, para las experiencias con catalizadores soportados y en polvo.

| | $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ | | $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ | |
|------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| | polvo | estructura | polvo | Estructura |
| X_{CH_4} | 88 | 89 | 77 | 74 |
| X_{CO_2} | 97 | 97 | 78 | 68 |
| H_2/CO | 1.54 | 1.55 | 1.51 | 1.47 |

La sustitución de lantano por cerio en la perovskita $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$, ocasiona un tiempo de inducción de 8 h, después del cual se mantiene la conversión de CH_4 en 90%, 88% para la conversión de CO_2 , con una relación molar H_2/CO de 1.55, hasta 20 horas de corrida. El tiempo de inducción observado puede ser necesario para completar la reducción del catalizador. Nuevamente no se observaron diferencias apreciables en el comportamiento del catalizador estructurado y en polvo, de acuerdo a los valores presentados en la Tabla 4.



Fig. 6: Estructuras evaluadas (a) Conos (b) empaque metálico elaborado similar al comercial.

Para evaluar el efecto de la forma de la estructura, se realizó una experiencia con un catalizador $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ soportado sobre una estructura metálica de una forma similar a empaques comerciales de la casa Sulzer (Figura 6). La conversión de metano con el catalizador soportado en forma de empaque, se mantuvo en 90%, disminuyendo la conversión de CO_2 hasta 75%, y aumentando la relación H_2/CO en los productos de reacción a 1.75; posiblemente por la ocurrencia en menor grado de reacciones colaterales.

Tabla 4: Valores promedios de X_{CH_4} , X_{CO_2} y relación molar H_2/CO de los productos, con el catalizador $La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ soportado y en polvo.

| | $La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ | |
|------------|---------------------------------------|------------|
| | polvo | estructura |
| X_{CH_4} | 90 | 87 |
| X_{CO_2} | 88 | 89 |
| H_2/CO | 1.55 | 1.50 |

CONCLUSIONES

El método de síntesis permitió obtener perovskitas con alto grado de pureza. La reducción con H_2 y el reformado de metano ocasionan cambios estructurales en los sólidos, más evidentes para el sólido que contiene cerio. La incorporación de hierro y de cerio produce enlaces B-O más fuertes, conduciendo a incrementos de la temperatura de reducción del sólido.

La mayor conversión de metano y relación H₂/CO en los productos fue lograda con el catalizador LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃ a 850 °C y composición de la alimentación CH₄/CO₂/O₂ de 6/1/3, sin requerir tiempo de inducción. La incorporación de cerio produce un incremento en la temperatura de reducción del sólido, haciendo necesario un tiempo de inducción de 8 h para la reacción, manteniendo la actividad y estabilidad catalítica.

Se evidenció el efecto de la forma de la estructura metálica, al emplear una estructura similar a un empaque comercial, obteniendo un aumento en la relación H₂/CO de los productos, ocasionado por la ocurrencia en menor grado de reacciones colaterales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela.

REFERENCIAS

- Choudary, V.; Mondal, K. (2006); *CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst*, Appl. Energy: 83(9), 1024-1032.
- Dry, M. (2002); *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000*, Catal. Today: 71(3-4), 227-241.
- Gao, J.; Hou, Z.; Liu, X.; Zeng, Y.; Luo, M.; Zheng, X. (2009); *Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂*, Int. J. Hydrogen Energy: 34(9), 3734-3742.
- Goldwasser, M.; Pietri, E.; Rivas, M.; Pérez-Zurita, M.; Cubeiro, M.; Grivobal-Constant, A.; Leclercq, G. (2005a); *Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization*, J. Mol. Catal A: Chem.: 228, 325-331.
- Goldwasser, M.; Rivas, M.; Lugo, M.; Pietri, E.; Pérez-Zurita, M.; Cubeiro, M.; Grivobal-Constant, A.; Leclercq, G. (2005b); *Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors*, Catal. Today: 107-108, 106-113.
- Guczi, L.; Stefler, G.; Geszti, O.; Sajó, I.; Pászti, Z.; Tompos, A.; Schay, Z. (2010); *Methane reforming with CO₂: A study on surface carbon species*, Appl. Catal. A: 375(2), 236-246.
- James, O.; Mesubi, A.; Ako, T.; Maity, S. (2010); *Increasing carbon utilization in Fischer-Tropsch synthesis using H₂-deficient or CO₂-rich syngas feeds*. Fuel Process. Technol.: 91(2), 136-144.
- Kim, D.; Stöwe, K.; Müller, F.; Maier, W. (2007); *Mechanistic study of the unusual catalytic properties of a new Ni-Ce mixed oxide for the CO₂ reforming of methane*, J. Catal.: 247(1), 101-111.
- Kołodziej, A.; Krajewski, W.; Dubis, A. (2001); *Alternative solution for strongly exothermic catalytic reactions: a new metal-structured catalyst carrier*, Catal. Today: 69(1-4), 115-120.
- Li, Y.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Hong, X.; Liu, Y. (2008); *Oxidative reformings of methane to syngas with steam and CO₂ catalyzed by metallic Ni based monolithic catalysts*, Catal. Commun.: 9(6), 1040-1044.
- Liu, D.; Cheo, W.; Lim, Y.; Borgna, A.; Lau, R.; Yang, Y. (2010); *A comparative study on catalyst deactivation of nickel and cobalt incorporated MCM-41 catalysts modified by platinum in methane reforming with carbon dioxide*, Catal. Today: 154(3-4), 229-236.

Majid, A.; Tunney, J.; Argue, S.; Wang, D.; Post, M.; Margeson, J. (2005); *Preparation of SrFeO_{2.85} perovskite using a citric acid assisted Pechini-type method*, J. Alloys Compd: 398(1-2), 48-54.

Múnera, J.; Carrara, C.; Cornaglia, L.; Lombardo, E. (2010); *Combined oxidation and reforming of methane to produce pure H₂ in a membrane reactor*, Chem. Eng. Journal: 161(1-2) 204-211.

Pereñíguez, R.; González-DelaCruz, J.; Holgado, J.; Caballero, A. (2010); *Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts*, Appl. Catal. B.: 93(3-4), 346-353.

Slagtern, A.; Schuurman, Y.; Leclercq, C.; Verykios, X.; Mirodatos, C. (1997); *Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst*, J. Catal.: 172(1), 118-126.

Wang, Y.; Liu, H.; Xu, B. (2009); *Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction*, J. Mol. Catal A: Chem.: 299(1-2), 44-52.