

REFORMADO DE CH₄ CON CO₂ SOBRE CATALIZADORES DE NI NANOESTRUCTURADOS A PARTIR DE PRECURSORES DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS

CO₂ REFORMING OF CH₄ ON NANOSTRUCTURED NI-BASED CATALYSTS FROM ORGANOMETALLIC COMPLEXES PRECURSORS

*Joaquín Caraballo, Pedro Pablo Florez, Juan Alvarez, Jhoanna Molina, Eglé Pietri,
M. Josefina Pérez Zurita y Mireya R. Goldwasser**

RESUMEN

El presente trabajo estudia la síntesis de catalizadores nanoestructurados sobre la base de Ni- soportado sobre La₂O₃, ZrO₂ y MgO para el reformado seco de metano con CO₂. Se sintetizaron una serie de catalizadores usando complejos organometálicos como precursores catalíticos con la finalidad de asegurar la formación de nanopartículas y disminuir la desactivación del catalizador por formación de carbón. Se utilizaron dos complejos organometálicos de nitrato de Ni: bis (etiléndiamina) níquel (II) y tris (etiléndiamina) níquel (II); soportados sobre La₂O₃, ZrO₂ y MgO. La determinación de la relación másica “carga de metal / soporte” necesaria para optimizar la actividad catalítica y reducir la formación de carbón se llevó a cabo, inicialmente utilizando diferentes contenidos de Ni sobre La₂O₃. Los sólidos se caracterizaron mediante técnicas físico-químicas tales como AES-ICP, FT-IR, XRD, TPR, área específica BET y TGA-DSC. En las condiciones de reacción utilizadas, el catalizador con 8% de Ni obtenido a partir del complejo de tris mostró el mejor rendimiento catalítico y menor deposición de carbón. El efecto de promoción con Rh se estudió sobre este catalizador. El mejor rendimiento lo mostró el catalizador 8%NiEDA3/MgO promovido con Rh, aún después de 100 h. continuas de reacción.

ABSTRACT

The work focuses on the synthesis of Ni-based nanostructured catalysts supported on La₂O₃, Zr O₂ and MgO for the CO₂ reforming of methane. A series of Ni-based supported catalysts were synthesized using organometallic complexes precursors in order to asses' nano particle formation and diminish catalyst deactivation by carbon formation. Two Ni-nitrate organometallic complexes: bis (ethylenediamine) nickel (II) and tris (ethylenediamine) nickel (II) nitrates; supported on La₂O₃, ZrO₂ and MgO were synthesized. Different Ni contents over La₂O₃ were initially used in order to determine the “metal load / support” mass ratio necessary to improve the catalytic activity and reduce carbon formation. Synthesized solids were characterized by techniques such as AES-ICP, FT- IR, XRD, TPR, BET surface area and TGA-DSC. Under the reaction conditions, the catalyst with 8% Ni obtained from the tris complex showed better catalytic performance and lower carbon deposition. The best performance was shown by Rh promoted 8% NiEDA3/MgO, even after 100 h. after 100 h. on stream.

Palabras Clave: Nanopartículas, producción de gas de síntesis, complejos de Ni-etiléndiamina, reformado seco de metano.

Keywords: Nanoparticles, syngas production, Ni-ethylenediamine complexes; methane dry reforming,

INTRODUCCIÓN

La valorización del gas natural se puede llevar a cabo transformándolo en gas de síntesis (syngas), una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El desarrollo de procesos catalíticos para la producción de gas de síntesis en varias composiciones es actualmente propósito de investigación en diferentes laboratorios ya que es la materia prima clave para varios procesos de refinación, petroquímicos y para la síntesis de hidrocarburos, entre otros, y podrán ser de utilidad en importantes aplicaciones industriales tales como el desarrollo a gran escala de la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) para la producción de combustibles de transporte, queroseno, diesel y en procesos petroquímicos, como la síntesis de amoníaco, el proceso MTG, la síntesis de metanol y su carboxilación posterior a ácido acético (Pérez-Zurita *et al.*, 1994 y 2004, Goldwasser *et al.*, 1997, Griboval-Constant *et al.*, 2006, Lira *et al.*, 2008).

Dentro de la valorización de gas natural, el reformado seco de metano con CO_2 (RSM) para producir gas de síntesis ha recibido recientemente considerable atención desde el punto de vista científico e industrial. Este proceso permite, a mediano plazo, reducir las emisiones de CH_4 y CO_2 en la atmósfera, dando lugar al desarrollo de tecnologías más limpias. La reacción de metano con CO_2 provee una baja relación molar de $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ en el producto gaseoso, adecuada para los procesos de SFT, una fuente abundante de materiales de bajo costo y no requiere de una gran inversión económica. Además, contribuye al consumo de CO_2 .

Inicialmente la reacción de reformado seco de metano con CO_2 ha sido estudiada sobre catalizadores de metales nobles tales como Rh, Ru, Pt, Pd (Richardson y Paratyadar, 1990, Efstathiou *et al.*, 1996, Bitter *et al.*, 1998, Schuurman *et al.*, 1998, Pietri *et al.*, 2000, Souza *et al.*, 2001, Therdthianwong, *et al.*, 2002, Goldwasser *et al.*, 2003); sin embargo, su alto costo hace necesario la búsqueda de alternativas más viables por lo que recientemente, los catalizadores más utiliza-

dos en el reformado de metano están basados en Ni, los cuales son de especial interés ya que presentan una alta actividad inicial para esta reacción, interesantes propiedades redox y relativamente bajo costo [Zhang and Verykios, 1996, Bradford and Vannice, 1998, Tsipouriari and Verykios, 2001, Cheng, *et al.*, 2001, Verykios, 2003, Therdthianwong, *et al.*, 2008). Sin embargo, los catalizadores de Ni se desactivan debido a la formación de carbón sobre la superficie activa, transformaciones estructurales, sinterización y recombinación de los componentes activos, causados por las altas temperaturas de operación necesaria en este proceso. Una alternativa a esta situación es el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de catalizadores metálicos.

Normalmente los catalizadores metálicos soportados se preparan mediante la técnica de impregnación húmeda de los distintos soportes con una sal de la fase activa. Este método puede producir heterogeneidad en la distribución del metal en la superficie, dando lugar a una menor dispersión de especies metálicas lo que favorece la desactivación por formación de carbón. Una alternativa a esta situación llevada a cabo recientemente, es el desarrollo de catalizadores nanoestructurados que permitan obtener partículas altamente dispersas mediante la modificación del catalizador (Corro *et al.*, 2003, Florez, P., 2007, Córdova A., 2008, Caraballo, J., 2010, G 5-7), usando precursores metálicos que originan nanopartículas homogéneamente distribuidas, a través de la estructura catalítica, las cuales después de calcinación y reducción, producen partículas metálicas muy dispersas en la superficie aumentando así su actividad y estabilidad.

El presente trabajo está orientado hacia la producción de catalizadores a base de Ni-nanoestructurados a partir de complejos organometálicos dispersos en diferentes óxidos, para el reformado seco de metano (RSM) a gas de síntesis, con el fin de promover la formación de nanopartículas, disminuir la formación de carbón y reducir la desactivación de los catalizadores a las altas temperaturas necesarias para la reacción de reformado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizaron dos complejos organometálicos: nitrato de bis (etiléndiamina) níquel (II) y tris (etiléndiamina) níquel (II); la determinación de las relaciones molares metal-ligando necesarias para la síntesis de los complejos Ni-etiléndiamina (Ni-EDA), se llevó a cabo cualitativamente mediante la técnica de espectroscopía UV-visible. Los complejos Ni-EDA se soportaron sobre óxidos de La_2O_3 , ZrO_2 y MgO . La mejor relación másica “metal/soporte” se determinó utilizando diferentes contenidos de Ni sobre La_2O_3 . Los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante técnicas físico-químicas tales como AES-ICP, FT-IR, DRX, RTP, área específica BET y análisis termogravimétrico (TGA-DSC). El efecto de la promoción con Rh se estudio por impregnación por humedad incipiente del sólido con mejor desempeño catalítico, con el complejo de nitrato de diclorobis (etiléndiamina) rodio (III).

El contenido de Ni y Rh metálico se analizó por espectroscopia de emisión atómica con plasma de inducción acoplado (ICP-AES). El área específica de los catalizadores se determinó por el método BET de las isothermas de adsorción de nitrógeno, registrado a la temperatura del nitrógeno líquido a $-196^\circ C$, utilizando un equipo Micromeritic Tristar 3000 con un valor de $0,162 \text{ nm}^2$ para el área de la sección transversal de la molécula de N_2 adsorbida. Previo a las medidas de adsorción, las muestras se desgasificaron a $250^\circ C$ por 12 h. Los análisis de reducción a temperatura programada (RTP) se llevaron a cabo en un equipo Thermoquest TPO/TPR/TPD. Los perfiles de reducción se registraron utilizando una mezcla de 10% H_2/Ar a una velocidad de 20 mL/min , a un calentamiento de $10^\circ C/min$ desde temperatura ambiente hasta $1000^\circ C$. El análisis por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro de polvo marca Brucker modelo D8 Advance, con anticátodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), el barrido fue realizado en el rango de 2θ : 2° a 90° , a una velocidad de $3^\circ/min$ y un incremento de $0,1^\circ$.

La identificación de las fases se realizó por comparación con los archivos de la base de datos cristalográficos reportada por el Comité de difracción de polvos del Centro Internacional de datos de difracción (JCPDS – ICDD). Los tamaños de partícula se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer utilizando la reflexión en $2\theta = 44,5^\circ$ del Ni (111) para la ampliación de la línea de mediciones (Cullity, 1967).

La variación del patrón de actividad/selectividad en función de la composición Ni-precursor/soporte, la influencia de los procedimientos de activación y de los parámetros de reacción, se determinó utilizando un reactor de cuarzo de 20-mm de diámetro, a presión atmosférica, operado en un sistema de lecho fijo con flujo continuo con una relación de alimentación molar $CH_4/CO_2 = 1$. Se utilizó argón como gas diluyente con una relación $CH_4/CO_2/Ar = 1:1:8$, bajo los siguientes parámetros de reacción: temperatura de reacción, $T_r = 650^\circ C$, velocidad espacial, $VE = 24 \text{ L/h}\cdot\text{g}$, masa de catalizador, $m_{CAT} = 100 \text{ mg}$, de manera similar a lo descrito en trabajos anteriores (Goldwasser *et al.*, 2003, Valderrama *et al.*, 2005).

La conversión de CH_4 y CO , los moles de CO e H_2 y su selectividad se determinaron en forma similar a lo previamente descrito (Goldwasser *et al.*, 2003). Las conversiones de CH_4 y CO_2 se definen como el material convertido en relación a la cantidad total de CH_4 y CO_2 alimentados, respectivamente. La selectividad a CO se calculó basándose en el balance de carbono y se define como $SCO (\%) = \eta_{CO} / [\eta_{CH_4} (c) + \eta_{CO_2} (c)] * 100$; mientras que la selectividad de hidrógeno se calculó como $SH_2 (\%) = [\eta_{H_2} / [2 * \eta_{CH_4} (c)]] * 100$, donde η_{CO} y η_{H_2} son los moles de CO e hidrógeno producido y $\eta_{CH_4} (c)$ y $\eta_{CO_2} (c)$ son las cantidades de metano y dióxido de carbono convertido. La formación de carbón en los catalizadores después de reacción se determinó mediante análisis TGA-DSC y se comparó con los valores obtenidos usando como referencia la selectividad a CO , de acuerdo a la ecuación expresada como $NC/No = (1 - SCO) / [\eta_{CH_4} (c) + \eta_{CO_2} (c)]$ donde NC re-

presenta los moles de carbón formados y No indica los moles CH₄ y CO₂ iniciales. Las pruebas de estabilidad se realizaron a 650 ° C durante 100 h.

La nomenclatura utilizada para la denominación de los catalizadores es la siguiente: X NiEDAY/soporte. Donde X: porcentaje de níquel, EDA: ligandos etiléndiamina, Y: número asociado con los ligandos metálicos (2 y 3 para los complejos bis y tris respectivamente), Soporte: La₂O₃, ZrO₂, y MgO. El efecto de promoción con Rh se estudió en el mejor catalizador NiEDA3/MgO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia UV-Visible

Con la finalidad de determinar las relaciones molar metal-ligando necesaria para la síntesis de los complejos objeto de este estudio, se llevó a cabo el análisis cualitativo de los complejos níquel-etiléndiamina (Ni-EDA). La reacción química entre las especies de níquel y etiléndiamina viene dada por dos ecuaciones, la primera de ellas (reacción 1) permite la formación del complejo ni-

trato de diacuobis(etiléndiamina) níquel(II), mientras que la segunda (reacción 2) forma el complejo nitrato de tris(etiléndiamina) níquel(II).

La Figura 1 muestra los espectros de absorción UV-visible de disoluciones acuosas de níquel-etiléndiamina con diferentes relaciones molares. La curva inferior corresponde a una solución 0,01M de níquel. En este espectro se observan tres picos de máxima absorbancia (300nm, 394nm y 725nm), el primero de ellos se encuentra en la región UV y corresponde a transiciones de los iones nitratos, mientras que los otros dos son característicos de las especies Ni²⁺. Se observa que para disoluciones con una baja relación EDA/Ni (1,0; 1,5 y 2,0), los espectros UV-visible muestran desplazamientos en las dos bandas del níquel que van desde 725nm a 570nm y de 394nm a 354nm respectivamente, el cual es debido a la sustitución de un ligando de campo débil (H₂O) por uno de campo fuerte (EDA), lo que ocasiona un aumento en la diferencia de energía en los orbitales y por tanto una disminución en la longitud de onda. Estos desplazamientos se asocian a los equilibrios de formación de los complejos tal como se muestra en las reacciones 3 y 4.



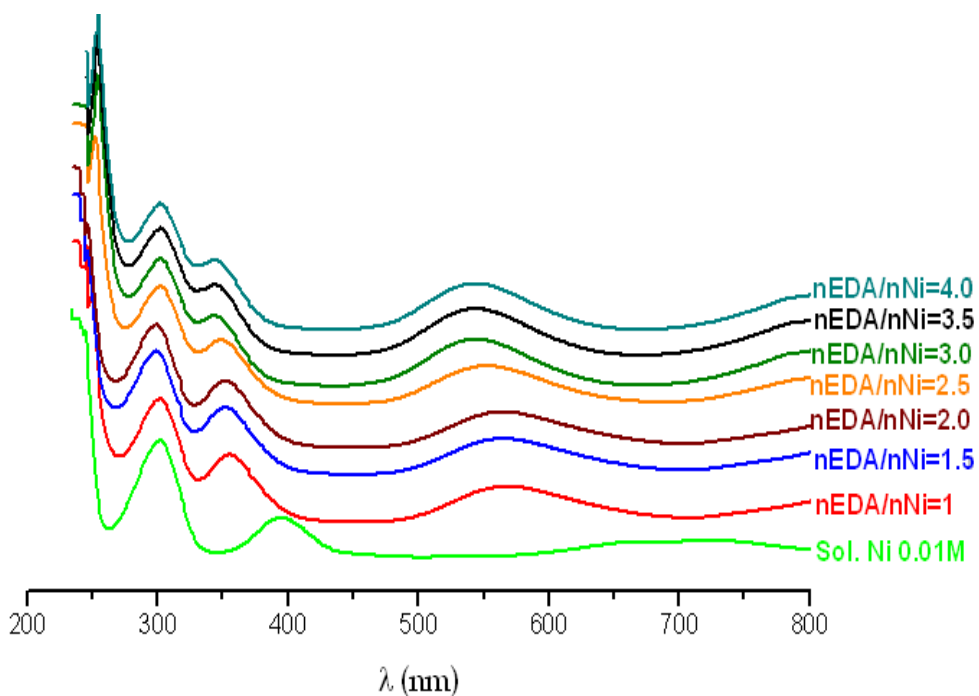


Figura 1. Espectros de absorción UV-visible para los complejos Ni-EDA

A mayores relaciones EDA/Ni (2,5; 3,0; 3,5 y 4,0) se observan desplazamientos en las banda de absorción del níquel ya acomplejado que va desde 570nm a 542nm y de 354nm a 344nm. Estos desplazamientos se relacionan con la formación del complejo nitrato de tris(etilendiamina) níquel(II) (Reacción 5), y se atribuye a un aumento en la energía de los orbitales asociados a este complejo.

Los espectros de absorción UV-visible de los complejos Ni-EDA indican que existe una fracción del níquel que no se incorpora a la estructura del complejo principal (complejo tris), por tanto se produce una mezcla de complejos, lo cual como se verá posteriormente, ocasiona un comportamiento particular en los perfiles de RTP y en los patrones de DRX obtenidos para los pre-

cursores catalíticos sintetizados a partir de estos complejos.

La tabla 1 muestra los valores teóricos y experimentales del contenido de Ni en los complejos. Se observa que el valor experimental del níquel para el complejo bis es mayor que el valor teórico. Este resultado se debe a las especies de níquel que se encuentran segregadas de la estructura del complejo principal (complejo bis), tal como se observó en los espectros UV-visible para este complejo. Este comportamiento también se observa para el complejo nitrato de tris(etilendiamina)níquel (II), pero en menor extensión, lo cual es producto de la mayor cantidad de ligandos en el complejo que solo permiten que una menor fracción del Ni se encuentre libre sin formar parte del complejo principal.

Tabla 1. Valores teóricos y experimentales del contenido de Ni en los complejos Ni-EDA

Complejo Organometálico	Valor Nominal (%Ni)	Valor Experimental (%Ni $\pm \Delta S$)
Nitrato de diacuobis(etilendiamina) níquel (II)	17,32	22 \pm 2
Nitrato de tris(etilendiamina) níquel (II)	16,17	16,90 \pm 0,02

Caracterización de catalizadores

La Tabla 2 muestra los resultados del análisis del contenido metálico (Ni, Rh) para los precursores catalíticos sobre los diferentes soportes.

Tabla 2. Análisis químico del contenido metálico de los precursores catalíticos.

Precursor Catalítico	Ni Teórico (%)	Ni Experimental (%)	Rh Teórico (%)	Rh Experimental (%)
4NiEDA3/La ₂ O ₃	4	3,78 \pm 0,02	-	-
8NiEDA3/La ₂ O ₃	8	7,01 \pm 0,06	-	-
12NiEDA3/La ₂ O ₃	12	11,25 \pm 0,06	-	-
16NiEDA3/La ₂ O ₃	16	15,46 \pm 0,02	-	-
20NiEDA3/La ₂ O ₃	20	18,48 \pm 0,02	-	-
8NiEDA2/La ₂ O ₃	8	8,8 \pm 0,5	-	-
12NiEDA3/La ₂ O ₃	12	12,57 \pm 0,04	-	-
8NiEDA3/MgO	8	7,6 \pm 0,3	-	-
8NiEDA3/ZrO ₂	8	7,8 \pm 0,4	-	-
8NiEDA3RhEDA2/MgO	8	7,63 \pm 0,03	0,8	0,78 \pm 0,02
24Ni-IMP/La ₂ O ₃ *	24	23,5 \pm 0,6	-	-

*Catalizador de referencia preparado por impregnación del soporte

Los valores experimentales se correlacionan en buena medida con los valores teóricos. Las diferencias observadas pueden ser atribuidas en parte a la presencia de errores sistemáticos y aleatorios ocurridos durante la síntesis de los catalizadores.

Difracción de rayos-X

El análisis por DRX se llevó a cabo para los catalizadores calcinados, reducidos y después de reacción. Independientemente del contenido metá-

lico, los patrones de DRX de los óxidos monometálicos soportados sobre La_2O_3 calcinados, presentan fases similares correspondientes a $LaNiO_3$ (JCPDS 33-0711), $LaOOH$ (JCPDS 13-0436) y a La_2O_3 (JCPDS 02-0688/05-0622), tabla 3. Sin embargo, a medida que se incrementa el contenido de níquel en el precursor, se favorece la fase romboédrica de la perovskita $LaNiO_3$, debido al aumento de la probabilidad de interacción en fase sólida de las especies Ni con el La_2O_3 y/o el $LaOOH$ formados.

Tabla 3. Área superficial (A_{BET}), tamaño de partícula (D_p) y fases de DRX de los catalizadores calcinados.

PrecursorCatalítico	A_{BET} (m^2g^{-1})	D_p (nm)	DRXFases
MgO (Soporte)	47	–	MgO
La_2O_3 (Soporte)	10	–	La_2O_3
ZrO_2 Soporte	55	–	ZrO_2
4NiEDA3/ La_2O_3	10	14	$LaNiO_3$, $LaOOH$, La_2O_3
8NiEDA3/ La_2O_3	10	12	$LaNiO_3$, $LaOOH$, La_2O_3
12NiEDA3/ La_2O_3	11	14	$LaNiO_3$, $LaOOH$, La_2O_3 , NiO
16NiEDA3/ La_2O_3	8	15	$LaNiO_3$, $LaOOH$, La_2O_3 , NiO
20NiEDA3/ La_2O_3	8	15	$LaNiO_3$, $LaOOH$, La_2O_3 , NiO
8NiEDA2/ La_2O_3	11	14	$LaNiO_3$
12NiEDA3/ La_2O_3	11	12	$LaNiO_3$, NiO
8NiEDA3/MgO	65	10	$MgNiO_2$
8NiEDA3/ ZrO_2	27	18	NiO
24Ni-IMP/ La_2O_3	10	17	$LaNiO_3$, NiO

Para los catalizadores con carga de Ni mayor o igual a 12%, se observan pequeños picos de difracción correspondientes a la fase NiO. Tal como se mostró en los espectros UV-visible, parte del Ni que no se integra al complejo tris se segrega formando partículas de mayor tamaño a medida que aumenta la carga.

El precursor catalítico 8NiEDA3/ZrO₂ calcinado, presenta dos fases principales, correspondientes al NiO (JCPDF 47-1049) y a la fase monoclinica del ZrO₂ (JCPDS 37-1484/24-1165). Cuando se compara el patrón de difracción del ZrO₂ de este precursor con el obtenido para el soporte puro, se observa un ligero desplazamiento a valores de 2 θ menores, debido a la contribución de la fase tetragonal del ZrO₂ (JCPDS 79-1771) cuyos patrones de difracción se encuentran solapados con la fase monoclinica, en concordancia con lo reportado por Pérez Zurita *et al.*, 2003.

Aún cuando es de esperar que el patrón de difracción del catalizador 8NiEDA3/MgO calcinado muestre picos de difracción correspondientes a las fases NiO y MgO, el difractograma obtenido es bastante similar al patrón de difracción del NiO. Dado que la especie NiO puede reaccionar con el MgO para formar una solución sólida tipo MgNiO₂, no se descarta la presencia de esta fase debido a que los valores de los ángulos en 2 θ de los picos principales de las fases MgO (JCPDS 45-0946), NiO (JCPDS 47-1049) y MgNiO₂ (JCPDS 24-0712) son bastante cercanos y algunos de ellos casi coincidentes.

La Figura 2 muestra los difractogramas de los catalizadores monometálicos soportados, reducidos a 700°C en corriente de H₂ a un flujo de 25 mL/min durante 5h.

Para los catalizadores soportados sobre La₂O₃, los óxidos reducidos (Fig. 2a y 2b) muestran diferentes compuestos de lantano, que van desde el óxido hasta los oxohidróxidos correspondientes. El patrón de DRX para el sólido 8NiEDA3/ZrO₂ (Figura 2-c), presentó señales de difracción características del ZrO₂ y del Ni metálico.

El patrón de difracción para el sólido 8Ni-EDA3/MgO bajo condición de reducido (Figura 3-d), muestra de nuevo las señales de la fase MgNiO₂, además de dos señales de baja intensidad asociadas al Ni⁰ las cuales podrían provenir de la reducción parcial del MgNiO₂ y/o del NiO fuera de esta estructura, este último más susceptible a la reducción. Torres y Liu, 2012, reportan que durante el mezclado de Ni-MgO, los iones Ni se segregan hacia el interior del MgO siendo probable que se forme el compuesto Ni_xMg_{1-x}O. En condiciones de reducción, la presencia de iones Ni facilitaría la generación de sitios vacantes por la pérdida de oxígeno en la matriz del MgO.

Los difractogramas de los catalizadores monometálicos después de la reacción, se muestran en la figura 3. Los sólidos soportados sobre La₂O₃ muestran un comportamiento similar a los sólidos reducidos, además de las fases correspondiente al hidróxido de lantano (La(OH)₃, JCPDS 36-1481/06-0525) y al dioxomonocarbonato de lantano (La₂O₂CO₃, JCPDS 37-0804). La presencia de la fase La(OH)₃ sugiere la hidratación del soporte La₂O₃ por el vapor de agua producido a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) la cual se lleva a cabo simultáneamente con la reacción principal. Se observa que en el sólido 8NiEDA2/La₂O₃ (Fig. 3a), la fase La₂O₂CO₃ se encuentra en menor proporción en comparación con lo mostrado para el sólido 8NiEDA3/La₂O₃ (Fig. 3b) lo cual justifica las diferencias en la cantidad de carbón depositado para estos catalizadores, siendo menor para el 8NiEDA3/La₂O₃.

Al dioxomonocarbonato de lantano se le atribuye la estabilidad catalítica observada para estos sólidos después de 24 horas de reacción (Goldwasser *et al.*, 2005, Rivas *et al.*, 2008, Alvarez *et al.*, 2011), mediante un mecanismo que involucra la adsorción reversible del metano sobre la especie metálica para formar Ni-CH₄, el craqueo térmico de esta especie va acompañado de la liberación de hidrógeno y la adsorción de carbón en la superficie metálica.

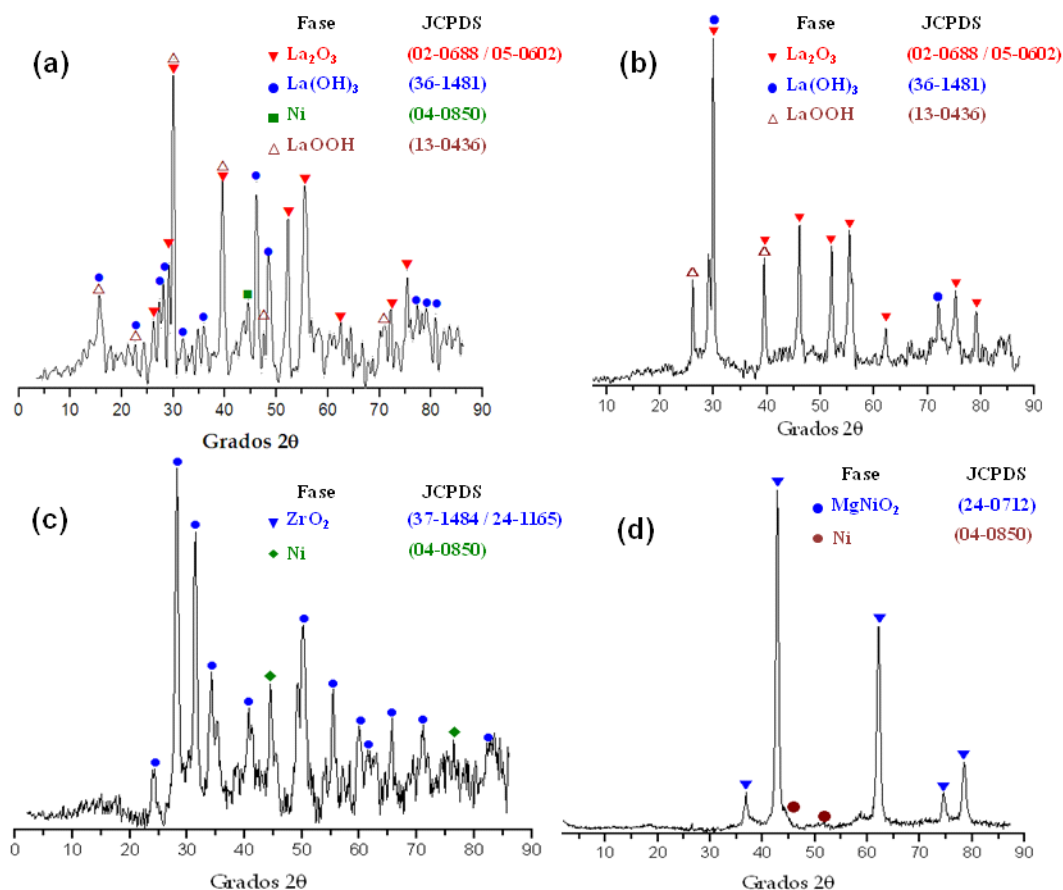


Figura 2. Patrones de DRX de los catalizadores monometálicos soportados: a) 8%NiEDA2/La₂O₃; b) 8%NiEDA3/La₂O₃; c) 8%NiEDA3/ZrO₂; d) 8%NiEDA3/MgO, reducidos a 700°C.

Simultáneamente, el CO_2 reacciona rápidamente con el La_2O_3 para producir el dioxomonocarbonato, el cual posteriormente reacciona lentamente con el carbón adsorbido para producir principalmente CO (Múnera *et al.*, 2007). Esta reacción ocurre probablemente en la interfaz entre el metal y el soporte. El sólido 8NiEDA3/ZrO₂ (Fig. 3c) presenta un comportamiento similar al mostrado en condición de reducido, con la diferencia que los ángulos 2θ asociados al ZrO₂ se encuentran ligeramente desplazados a valores menores, debido a una mayor contribución de la fase tetragonal.

Los patrones de difracción para el sólido 8NiEDA3/MgO (Fig. 3d) son similares a lo presentado para este sólido en condición de reducido, donde sólo se observan dos picos de baja intensidad a $2\theta = 44,4^\circ$ y $51,7^\circ$ asociados a la fase de níquel metálico que se encuentra fuera de la solución sólida MgNiO₂, que lo hace más susceptible a la reducción.

La técnica de DRX además de aportar información acerca de la estructura cristalina y pureza de los sólidos, proporciona una estimación del tamaño de los cristales de una especie determi-

nada. El diámetro promedio de partículas asociadas a las fases calcinadas y reducidas se determinó utilizando la línea de difracción de mayor intensidad vinculada a la fase correspondiente.

Los tamaños de partículas se encuentran en el intervalo de $D_p = 10-18$ nm para los catalizadores calcinados (tabla 3) y de $D_p = 8-18$ nm para los catalizadores reducidos.

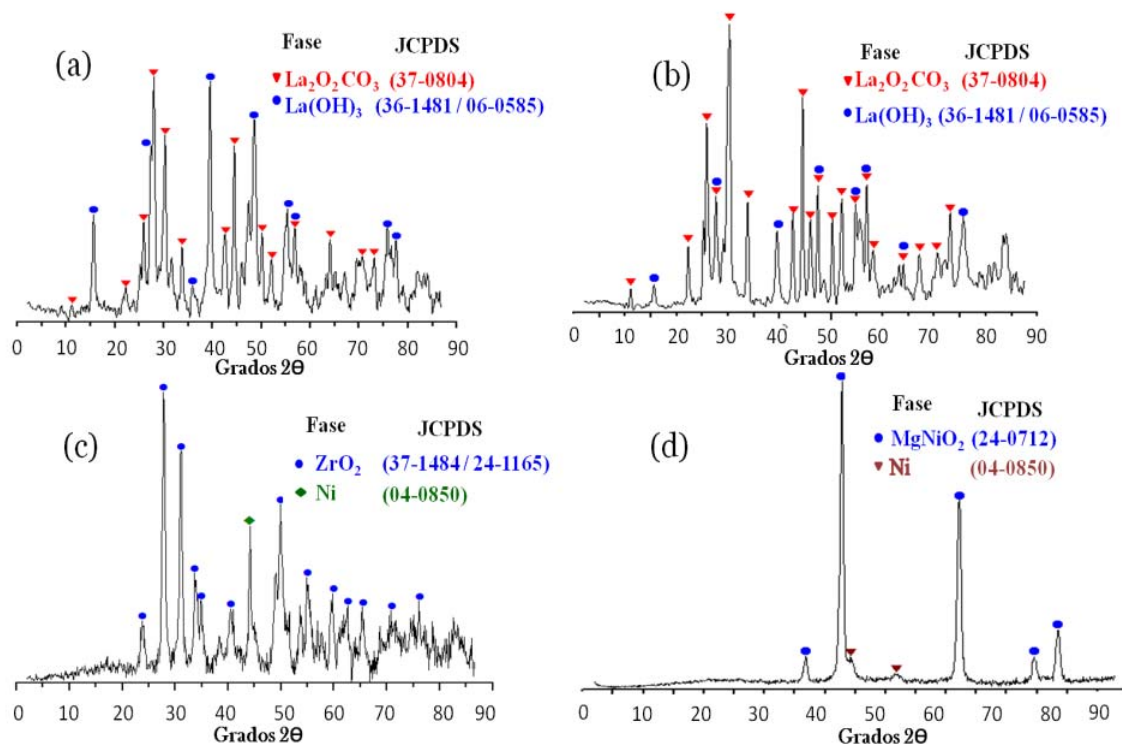


Figura 3. Patrones de DRX de los catalizadores monometálicos soportados: a) 8%NiEDA2/La₂O₃; b) 8%NiEDA3/La₂O₃; c) 8%NiEDA3/ZrO₂; d) 8%NiEDA3/MgO, después de reacción.

Reducción a temperatura programada

La reducibilidad de las especies soportadas en la superficie del catalizador fue caracterizada por RTP. Para los sólidos soportados sobre La₂O₃ se observó que los catalizadores obtenidos a partir del complejo bis-(EDA)Ni (II), presentan máximos de reducción desplazados a valores de temperatura mayores en comparación con el complejo tris-(EDA)Ni(II). Estos desplazamientos se hacen más importantes para las últimas dos etapas de reducción, atribuidas a partículas de níquel que se encuentran formando parte de la

estructura perovskítica, en concordancia con lo observado en los patrones de DRX para estos sólidos. Es interesante destacar que los sólidos con diferentes contenidos de Ni muestran diferentes temperaturas de reducción, lo cual se hace más notable a valores superiores a 430°C atribuible a la presencia de partículas con una distribución de diferentes tamaños.

La figura 4 muestra los perfiles RTP para los sólidos de Ni sobre diferentes soportes. Se observan diferencias en la reducibilidad del níquel de acuerdo al medio donde se estabiliza.

Para los sólidos soportados sobre La_2O_3 , el primer consumo de hidrogeno entre $291^{\circ}C$ - $350^{\circ}C$ se puede atribuir a la reducción de las partículas de níquel que no forman parte de los complejos bis y tris y por tanto son más susceptibles a la reducción. El segundo pico de reducción entre $373^{\circ}C$ - $420^{\circ}C$ podría atribuirse a la reducción parcial del Ni^{3+} proveniente de la fase $LaNiO_3$. El tercer pico de reducción entre $450^{\circ}C$ - $640^{\circ}C$ se podría asignar a la reducción total de los iones Ni^{3+} para formar Ni^{2+} . Finalmente el último pico

correspondería a la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 , en concordancia con trabajos anteriores utilizando perovskitas (Rivas *et al.*, 2008, Valderrama *et al.*, 2010, Rivas *et al.*, 2010, Alvarez *et al.*, 2011).

En general, estos perfiles de reducción muestran concordancia con lo observado en los patrones de DRX, donde las dos fases encontradas son reducidas en cuatro etapas, una atribuida a la especie NiO y las otras tres procedentes de la fase $LaNiO_3$.

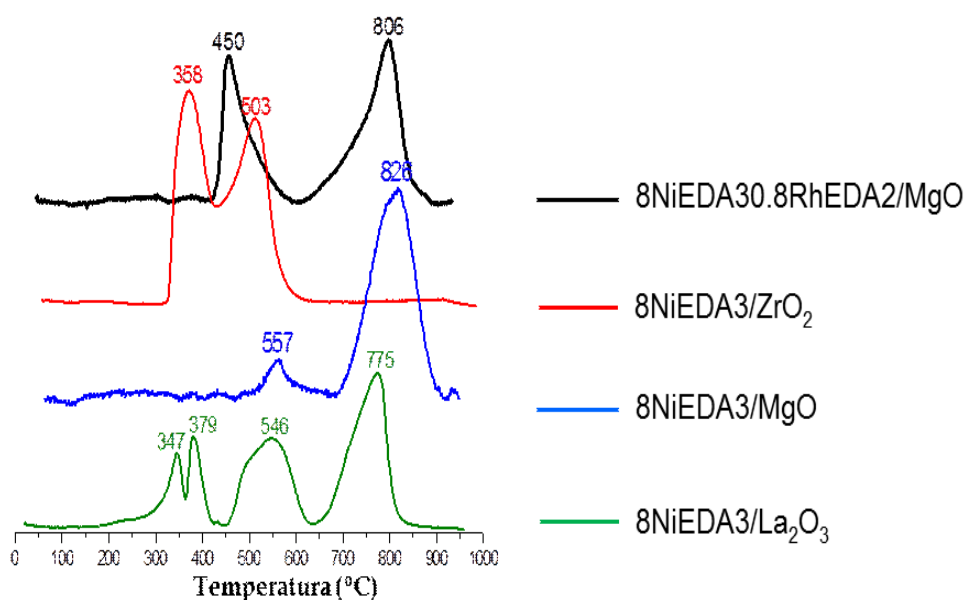


Figura 4. Perfiles de RTP: efecto del soporte La_2O_3 , ZrO_2 , MgO y del Rh.

Para el Ni soportado sobre MgO se observan dos señales de diferentes intensidades atribuidas a la presencia de níquel metálico con reducibilidad diferente, la primera corresponde a especies NiO interactuando débilmente con el MgO sin formar parte de la solución sólida $MgNiO_2$, en concordancia con lo observado por DRX. Cuando este catalizador se promueve con Rh, el perfil de reducción se desplaza a valores de temperatura inferiores, debido a la propiedad del Rh de favorecer la reducibilidad de Ni por a su menor potencial de reducción, originando una

adsorción de H_2 activada. Este comportamiento permite que las especies Rh^0 formadas, faciliten la reducción de los iones Ni^{3+} vía “spillover” desde la fase Rh^0 , en concordancia con lo reportado por Rivas *et al.*, 2008.

Análisis termogravimétrico-calorimétrico TGA-DTS

La cantidad de carbón generado durante las pruebas catalíticas se determinó por análisis TGA-DSC en base a su reactividad en atmósfera oxidativa.

El análisis DSC para los precursores Ni-EDA3 y Ni-EDA2 soportados sobre La_2O_3 sigue un comportamiento similar, con la diferencia de que la combustión asociada a la materia orgánica es un poco mayor en el caso del precursor 8NiEDA3/ La_2O_3 debido a la presencia de tres moléculas de etilendiamina por cada mol de níquel acomplejado. El aumento del contenido de níquel en los catalizadores sobre La_2O_3 provoca un aumento en la formación de carbón, como se aprecia en la Tabla 4.

El análisis DSC de los catalizadores 8NiEDA3/MgO y 8NiEDA3/ ZrO_2 después de reacción, indican que el carbón generado en el catalizador 8NiEDA3/MgO es el más reactivo en presencia de oxígeno, lo cual hace que el carbón depositado en este catalizador sea gasificado más fácilmente, 430 °C. Para el catalizador 8NiEDA3/ ZrO_2 la curva DSC mostró un proceso exotérmico a una temperatura de 543°C asociado a la combustión del carbón. Comparado con los catalizadores MgO y La_2O_3 con igual carga de níquel, este catalizador generó el carbón con menor reactividad en oxígeno.

La Tabla 4 muestra la cantidad y la temperatura de combustión del carbón formado en cada catalizador después de reacción. Se observa que el sólido que generó menor cantidad de carbón fue el catalizador 8NiEDA3/MgO. Este hecho se atribuye a las características fuertemente básicas del MgO, que facilita la adsorción de especies ácidas como el CO_2 , permitiendo una mejor y más eficiente gasificación del carbón depositado sobre la superficie del catalizador, altamente reactivo en presencia de oxígeno. Además, la fuerte interacción metal-soporte encontrada en este catalizador, permite la formación de la solución sólida MgNiO_2 , favorece la dispersión metálica, mejorando la estabilidad del sólido e inhibiendo la deposición de carbón (Dupois y Cameron, 1990).

El catalizador 24NiIMP/ La_2O_3 mostró la mayor cantidad de carbón depositado, atribuible a la sinterización de las partículas de níquel sobre un

soporte con un área superficial de tan sólo 10 m^2/g y un alto contenido de níquel (Tabla 4).

Tabla 4. Carbón generado en los catalizadores y temperatura de combustión después de reacción.

Catalizador	mgC/mgCat	Tc(°C)
8NiEDA2/ La_2O_3	0,99	545
8NiEDA3/ La_2O_3	0,35	513
8NiEDA3/MgO	0,09	430
8NiEDA3/ ZrO_2	0,08	543
12NiEDA2/ La_2O_3	0,72	511
12NiEDA3/ La_2O_3	0,15	480
16NiEDA3/ La_2O_3	0,87	533
20NiEDA3/ La_2O_3	0,85	548
24NiIMP/ La_2O_3	1,55	580

Actividad catalítica

Las pruebas catalíticas muestran que la mayoría de los catalizadores presentan, a temperaturas superiores a los 650°C, una conversión de metano similar, independiente de la cantidad de níquel y del complejo utilizado.

Los valores de la cantidad de carbón depositado para cada catalizador (Tabla 4), indican que los sólidos obtenidos a partir del complejo bis producen una alta cantidad de carbón, debido a la existencia de Ni que no formó parte del complejo el cual produce partículas de Ni de mayor tamaño lo que favorece la producción de carbón. La influencia del contenido de Ni en la conversión de metano y la formación de carbón se muestran en la figura 5. Se observa que porcentajes de Ni entre 6 y 18 % no influyen significativamente en la conversión de metano

pero sí en la cantidad de carbón depositado debido al carácter reductor del Ni. Las conversiones observadas no sólo se deben a la reacción de

reformado de CH_4 con CO_2 para formar CO e H_2 sino también a reacciones colaterales que generan carbón como subproducto:

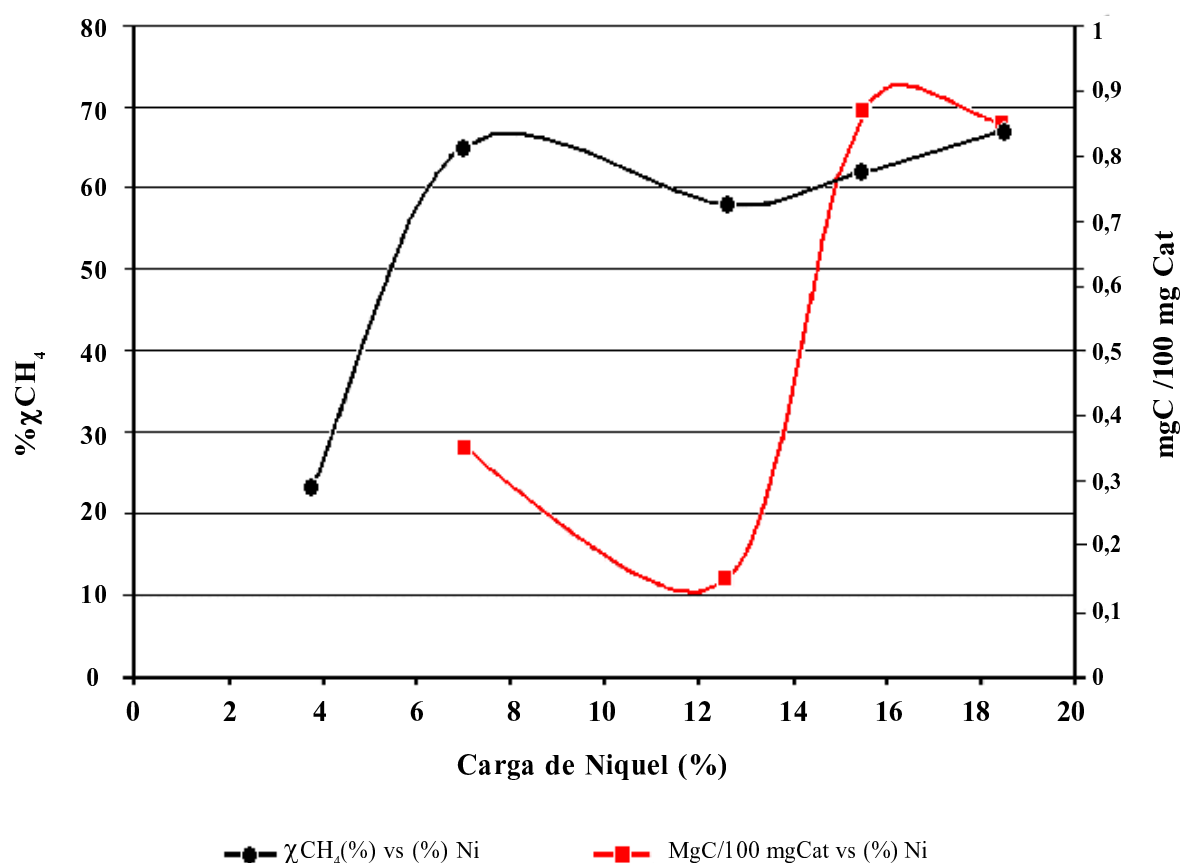
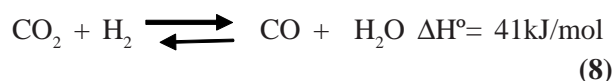


Figura 5. Efecto del contenido de Ni en la conversión de CH_4 y la formación de carbón. Catalizadores $XNiEDA3/La_2O_3$

Igualmente, la poca variación en las conversiones observadas con el contenido de Ni pudiera atribuirse a la baja área superficial del soporte La_2O_3 ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) que hace que a aun cuando se tiene mayor carga de Ni, estas especies no se

encuentran lo suficientemente dispersas en el catalizador, ocasionando aglomerados de partículas de Ni de mayor tamaño, las cuales aumentan las probabilidades de formación de carbón.

La Tabla 5 muestra un resumen del desempeño catalítico (conversiones y relaciones molares) de los catalizadores sintetizados. Al comparar las conversiones de metano y CO_2 para estos catalizadores se observa que éstas últimas son siempre superiores a la de metano. Esta diferencia en conversiones indica que parte del CO_2 alimentado se consume a través de reacciones colaterales tal como la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (reacción 8). Evidencia de que esta reacción se está llevando a cabo es la presencia de agua en el sistema de reformado y las relaciones molares H_2/CO y CH_4/CO_2 obtenidas las cuales son menores a la unidad (Tabla 5).



Comparando el rendimiento catalítico de los sólidos con igual carga de Ni pero diferentes soportes (La_2O_3 , MgO y ZrO_2) se observa que el catalizador soportado en La_2O_3 presenta menor conversión de metano comparado con los sólidos estabilizados en MgO (tabla 5), esto se atribuye en parte a la menor dispersión metálica que ofrece este catalizador ocasionado por la baja área superficial del soporte, tal como se muestra en la Tabla 3. Así mismo, como se menciono anteriormente, los catalizadores en base a níquel soportados en MgO , forman una solución sólida estable durante la etapa de calcinación en aire, producto de la difusión de los iones MgO dentro de la estructura del NiO , como lo demuestran los patrones de DRX para este sólido, esta difusión permite una alta dispersión metálica que unido a las propiedades básicas del soporte le confieren al catalizador una mayor actividad y estabilidad catalítica sin deposición de carbón.

El catalizador $8\text{NiEDA3}/\text{ZrO}_2$ mostró un descenso continuo en la conversión de metano, este comportamiento no es evidente, ya que la baja deposición de carbón generada por este catalizador indica que no ocurre desactivación por deposición de carbón. Dado que en los patrones de DRX no se observó cambios de fases asociadas al soporte lo que pudiera influir sobre la actividad, se cree que la menor actividad catalítica

puede ser atribuida al fenómeno de sinterización de las partículas metálicas, ya que este catalizador genera partículas de Ni débilmente unidas al soporte, como se observa en los perfiles de RTP (Figura 4) de este sólido, el cual muestra las temperaturas más bajas de reducción de la serie. Dado que el sólido NiRh/MgO mostró el mejor rendimiento catalítico, se realizó una prueba de estabilidad al mismo, los resultados se muestran en la figura 6, donde se observa la estabilidad de este catalizador, aún después de 100 horas de reacción. Con este sólido se logró una conversión de CH_4 cercana al 80 % y conversiones de CO_2 cerca del 90%, mientras que las relaciones molares H_2/CO se encuentran alrededor de 0.92, todos estos valores estables en el tiempo de reacción. La no desactivación de este sólido es indicativa de que el carbón formado es del tipo de nanotubos, lo que permite la re-dispersión de las partículas de Ni, evidenciado en trabajos previos (Alvarez *et al.*, 2011).

CONCLUSIONES

La utilización de precursores organometálicos genera catalizadores nano estructurados altamente dispersos y ejerce un efecto significativo sobre el tamaño de las nanopartículas metálicas ($D_p = 8-18$ nm) y sobre su comportamiento catalítico.

Los patrones de DRX después de reacción de los catalizadores soportados sobre La_2O_3 y MgO , muestran la presencia de la fase dioxomonocarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) y NiMgO_2 , responsables de la estabilidad catalítica observada para estos sólidos después de 24 horas de reacción.

El efecto del soporte (La_2O_3 , ZrO_2 , MgO) en los catalizadores obtenidos a partir del nitrato del complejo tris (etiléndiamina) níquel (II), indican que el catalizador con la menor deposición de carbón y el mejor comportamiento catalítico es el $8\text{NiEDA3}/\text{MgO}$. En este sólido la menor cantidad de carbón formado se elimina fácilmente por gasificación cuando se somete a una atmósfera oxidante.

Tabla 5. Reformado seco de metano: Actividad de los Sólidos Sintetizados

Precursor Catalítico	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	η _{H₂} /η _{CO}	η _{H₂} /η _{CH₄(c)}	η _{CH₄ (c)} /η _{CO₂ (c)}
4Ni-EDA3/La ₂ O ₃	23	44	0,63	1,7	0,56
8Ni-EDA2/La ₂ O ₃	61	78	0,86	1,58	0,79
12Ni-EDA3/La ₂ O ₃	58	75	0,81	1,48	0,77
12Ni-EDA2/La ₂ O ₃	69	81	0,87	1,49	0,85
16Ni-EDA3/La ₂ O ₃	62	79	0,87	1,55	0,80
24Ni-IMP/La ₂ O ₃ (Ref)	69	79	0,90	1,47	0,94
8Ni-EDA3/La ₂ O ₃	65	80	0,86	1,42	0,85
20NiEDA3/La ₂ O ₃	67	83	0,85	1,45	0,80
8Ni-EDA3 / MgO	77	89	0,93	1,58	0,86
8Ni-EDA3 / ZrO2	37	53	0,66	1,33	0,69
8Ni-EDA3Rh0.8-EDA2/MgO	79	90	0,92	1,55	0,87

Tred.= 700 °C, Tr = 650 °C, VE = 24L / h_sg, m_{CAT} = 100 mg

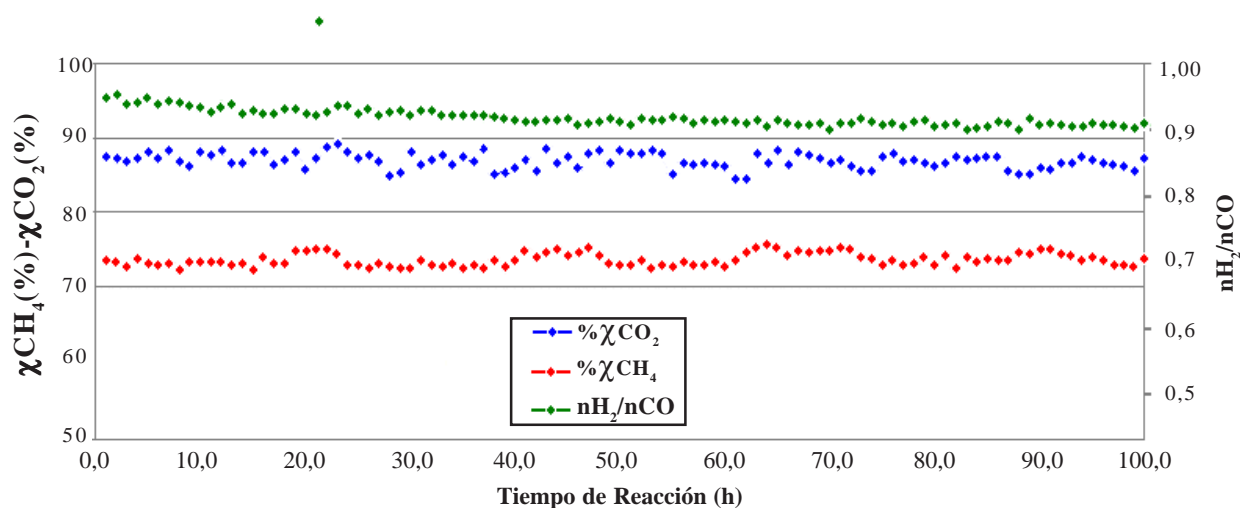


Figura 6. Prueba de estabilidad del catalizador 8Ni-EDA3Rh0.8-EDA2/ MgO. Tred.= 700°C, Tr = 650 °C, VE = 24L / h_sg, m_{CAT} = 100 mg, CH₄/CO₂ = 1

La alta conversión de CO_2 en los catalizadores soportados sobre MgO indican que el uso de soportes fuertemente básicos, disminuye la deposición de carbón principalmente debido a la mayor adsorción de especies de CO_2 en el soporte, lo que aumenta la gasificación del carbón.

El sólido NiRh/MgO mostró el mejor desempeño catalítico de la serie de catalizadores sintetizados. Se logró sintetizar un catalizador con alta estabilidad aún después de 100 h. de reacción, con baja formación de carbón, el cual presentó

una excelente actividad a temperaturas menores a las normalmente utilizadas, lo que lo hace un potencial catalizador comercial para la reacción de reformado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Proyecto de Ley Orgánica de Ciencia y Tecnología (LOCTI), a través del proyecto LOCTI P 18, 2008-2010.

LITERATURA CITADA

- ALVAREZ, J., VALDERRAMA, G., PIETRI, E., PÉREZ-ZURITA, M. J., URBINA DE NAVARRO, C., FALABELLA SOUSA-AGUIAR, E., GOLDWASSER, M.R.
2011. Ni-Nb-based Mixed Oxides Precursors for the Dry Reforming of Methane. *Topics in Catalysis*, 54:170–178.
- BITTER, J.H., SESHAN, K., LERCHER, J.A.
1998. Mono and Bifunctional Pathways of CO_2/CH_4 Reforming over Pt and Rh Based Catalysts. *Journal of Catalysis*, 176: 93–101.
- BRADFORD, M.C.J., VANNICE, M.A.
1998. CO_2 Reforming of CH_4 over Supported Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, 173: 157–171.
1999. CO_2 Reforming of CH_4 over Supported Ru Catalysts. *Journal of Catalysis*, 183: 69-75.
- CARABALLO, J.
2010. Reformado de Metano con CO_2 sobre catalizadores nanoestructurados de Níquel obtenidos a partir de Óxidos tipo Perovskitas y de Complejos Organometálicos. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Tesis de Licenciatura.
- CHENG, Z.X., ZHAO, X.G., LI, J.L., ZHU, Q.M.
2001. Role of support in CO_2 reforming of CH_4 over a Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 205: 31–36.
- CÓRDOVA, A.
2008. Catalizadores nanoestructurados en base a níquel, calcio y cobalto para la reacción de reformación de metano con vapor. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Tesis de Licenciatura.
- CORRO, G., VÁZQUEZ y F. BAÑUELOS
2003. Nuevos catalizadores nanoestructurados aplicables en la Catálisis Ambiental. *Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica*, 1,1:10-19.
- CULLITY, B. D.
1967. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., United States of America.
- DUBOIS, J.-L. y C. J. CAMERON
1990. Common features of oxidative coupling of methane cofeed catalysts, *Applied Catalysis*, 67, 1: 49-71.
- EFSTATHIOU, A. M., A. KLADI, V. A. TSIPOURIARI y X. E. VERYKIOS
1996. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported rhodium catalysts. *Journal of Catalysis*, 58: 64-75.
- FLOREZ, P. P.
2007. Reformación de Metano con Dióxido de Carbono Utilizando Nanopartículas de Níquel, Soportadas Sobre Al_2O_3 , SiO_2 y La_2O_3 . Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Tesis de Licenciatura.
- GOLDWASSER, M. R., M. L. CUBEIRO, M. C. DA SILVA, M. J. PÉREZ ZURITA, G. LECLERCQ, L. LECLERCQ, M. DUFOUR y G. C. BOND
1997. Zirconia Modified Ru/ Al_2O_3 for the Synthesis of Oxygenated Products. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 107: 15-22
- GOLDWASSER, M. R., M. E. RIVAS, E. PIETRI, M. J. PÉREZ-ZURITA, M. L. CUBEIRO, L. GINGEMBRE, L. LECLERCQ y G. LECLERCQ
2003. Perovskites as Catalysts Precursors: CO_2 reforming of CH_4 on $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (Ln= La, Sm, Nd). *Applied Catalysis A: General*, 225: 45-57.
2005. Perovskites as Catalysts Precursors: Synthesis and Characterization. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, 228: 325-331.

- GRIBOVAL-CONSTANT, A., J-M. GIRAUDON, I. TWAGISHEMA, G. LECLERCQ, M. E. RIVAS, J. ALVAREZ, M. J. PÉREZ-ZURITA y M. R., GOLDWASSER.
2006. Characterization of new Co and Ru on α -WC catalysts for Fischer-Tropsch reaction: Influence of the carbide surface state. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, 259:187-196.
- LIRA, E., C. M. LOPEZ, F. OROPEZA, M., BARTOLINI, J. ALVAREZ, M. R. GOLDWASSER, F. L. LINARES, J. F. LAMONIER, y M. J. PÉREZ ZURITA
2008. HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer-Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281,(1-2):146-153.
- MÚNERA, J. F., S. IRUSTA, L. M. CORNAGLIA, E. A. LOMBARDO, D. VARGAS, y M. SCHMAL
2007. Kinetics and reaction pathway of the CO_2 reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid. *Journal of Catalysis*, 245(1): 25-34.
- PÉREZ ZURITA, M. J., I. S. HENRÍQUEZ, M. R. GOLDWASSER, M. L. CUBEIRO y G. C. BOND
1994. Effect of the Method of preparing Ru-Mo/SiO₂ Catalysis on their Behaviour in CO Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis*, 88(2):213-222.
- PÉREZ-ZURITA, M. J., M. CIFARELLI, M. L., CUBEIRO, J. ALVAREZ, M. R. GOLDWASSER, E. PIETRI, L. GARCÍA A. ABOUKAIS y J-F LAMONIER
2003. Palladium-based catalysts for the synthesis of alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206: 339-351.
- PÉREZ ZURITA, M. J., M. DUFUR, Y. HALLUIN, A. GRIBOVAL, G. LECLERCQ, M. R. GOLDWASSER, M. L. CUBEIRO y G. C. BOND
2004. Characterization and Reactivity of Ru/Single Oxides Catalysts for the Syngas Reaction. *Applied Catalysis A: General*, 274(1-2):295-301.
- PIETRI, E., A. BARRIOS, O. GONZALEZ, M. R. GOLDWASSER, M. J. PÉREZ-ZURITA, M. L. CUBEIRO, J. GOLDWASSER, L., LECLERCQ, G. LECLERCQ, Y L. GINGEMBRE
2001. Perovskites as Catalysts Precursors for Methane Reforming: Ru Based Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 136:381-386.
- RICHARDSON, J.T. y S. A. PARIPATYADAR
1990. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis*, 61(1): 293-309.
- RIVAS, M. E., J. L. G. FIERRO, M. R. GOLDWASSER, E. PIETRI, M. J. PEREZ ZURITA, A. GRIBOVAL-CONSTANT y G. LECLERCQ
2008. Structural features and performance of $LaNi_{1-x}Rh_xO_3$ system for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 344: 10-19.
- RIVAS, M.E., J. L. G. FIERRO, R. GUIL-LÓPEZ, M. A. PEÑA, V. LA PAROLA y M. R. GOLDWASSER
2008. Preparation and characterization of nickel-based mixed-oxides and their performance for catalytic methane decomposition. *Catalysis Today*, 133-135: 367–373.
- RIVAS, I., J. ÁLVAREZ, E. PIETRI, M. J. PÉREZ ZURITA y M. R. GOLDWASSER
2010. Perovskite-type oxides in methane dry reforming: effect of their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host. *Catalysis Today*, 149,(3-4): 388–393.
- SCHUURMAN, Y., MARQUEZ-ALVAREZ, C., KROLL, V.C.H., MIRODATOS, C.
1998. Unraveling mechanistic features for the methane reforming by carbon dioxide over different metals and supports by TAP experiments. *Catalysis Today*, 46:185-192.
- SOUZA, M. M. V. M., D. A. G. ARANDA y M. SCHMAL
2001. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 204: 498-511.
- THERDTHIANWONG, S., N. SUMMAPRASIT, N. JUNPANICHRAVEE y A. THERDTHIANWONG
2002. Synthesis gas production from CH_4 reforming with CO_2 over Pd/Al₂O₃ promoted with CeO₂. *Asian Journal of Energy Environment*, 3:1-25.
- THERDTHIANWONG, S., CH. SIANGCHIN y A. THERDTHIANWONG
2008. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH_4/CO_2 reforming by ZrO₂ addition. *Fuel Processing Technology*, 89:160-168.
- TORRES, D. y P. LIU
2012. Vacancy-Driven Surface Segregation in Ni_xMg_{12-x}O₁₀(100) Solid Solutions from First Principles Calculations. *Catalysis Letters*, 142:1211-1217
- TSIPOURIARI, V. A. y X. E. VERYKIOS
2001. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbondioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 64: 83-90.
- VALDERRAMA, G., M. R. GOLDWASSER, E. PIETRI, M. J. PÉREZ- ZURITA, M. L. CUBEIRO, C. URBINA DE NAVARRO
2005. Caracterización de Perovskitas $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ y $La_{2-2x}Sr_{2x}NiO_{4-\delta}$ a partir del método de auto-combustión. *Interciencia*, 30(6):332-338.
- VALDERRAMA, G., M. R. GOLDWASSER, C. URBINA DE NAVARRO, J. M. TATIBOUËT, J. BARRAULT, C. BATIOU-DUPEYRAT y F. MARTÍNEZ
2005. Dry Reforming of Methane over Ni Perovskite type oxides. *Catalysis Today*, 107-108:785–791.

VALDERRAMA, G., A. KIENNEMANN y M. R. GOLDWASSER

2008. Dry reforming of CH₄ over Solid Solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃. *Catalysis Today*, 133-135:142-148.

2010. La-Sr-Ni-Co-O based perovskite-type solid solutions as catalyst precursors in the CO₂ reforming of methane. *Journal of Power Sources*, 195:1765-1771.

VALDERRAMA, G., C. URBINA DE NAVARRO y M. R. GOLDWASSER

2013. CO₂ Reforming of CH₄ over Co-La-based Perovskite-type Catalyst Precursors. *Journal of Power Sources*, 234: 31-37.

VERYKIOS, X. E.

2003. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1045-1063.

ZHANG, Z. L. y X. E. VERYKIOS

1996. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts gas over Ni/La₂O₃ catalysts. *Journal of applied Catalysis A: General*, 138: 109-133.