

## Estudio de reacciones catalizadas como reformado de metano y reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> sobre perovskitas del tipo La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obtenidas vía SCS. Parte II

### Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on perovskites of type La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obtained via SCS. Part II

Lugo, Claudio<sup>1\*</sup>; García, Edder<sup>2</sup>; Rondón, Jairo<sup>3</sup>; Briceño, Juan<sup>1</sup>; Pérez, Patricia<sup>1</sup>; Rodríguez, Pedro<sup>1</sup>; Del Castillo, Héctor<sup>1</sup>; Imbert, Fredy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>2</sup>Laboratory of Engineering Thermodynamics, Department of Mechanical and Process Engineering, University of Kaiserslautern, Alemania

<sup>3</sup>Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela.

\*[claudiolugo@ula.ve](mailto:claudiolugo@ula.ve)

#### Resumen

Se sintetizaron perovskitas del tipo La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0), empleando el método de combustión en solución, SCS, utilizando como carburante la glicina y en medio de radiación microonda. Estas perovskitas se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR, difracción de rayos-X, DRX, y midiendo su área superficial por el método del punto único. Este estudio revela que el tamaño de los dominios cristalinos en casi todas las perovskitas está por debajo de los 20 nm. Además, se encontró que la sustitución parcial del cobalto por el níquel en la estructura cristalina del sólido, mejora la actividad y selectividad de la reacción de reformado de seco de metano, RSM, hacia la formación de gas de síntesis, y favorece la actividad y selectividad de la reducción catalítica selectiva de los NO<sub>x</sub> hacia la formación de N<sub>2</sub>.

**Palabras claves:** Perovskita, nanopartícula, combustión, reducción, NO<sub>x</sub>, reformado.

#### Abstract

The perovskites of the type La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0) were synthesized, using the combustion method in solution, SCS, using as glycine fuel and in the microwave radiation medium. These perovskites are characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform, FTIR, X-ray diffraction, XRD, and by measuring their surface area by the single-point method. This study reveals the size of the crystalline domains in almost all perovskites being below 20 nm. In addition, it was found the partial substitution of cobalt for nickel in the crystalline structure of the solid, improves the activity and selectivity of the reaction of dry methane reforming, RSM, towards syngas formation, and favors the activity and selectivity of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> towards the formation of N<sub>2</sub>.

**Keywords:** Perovskites, nanoparticles, combustion, reduction, NO<sub>x</sub>, reforming.

#### 1 Introducción

La contaminación ambiental consecuencia del desarrollo industrial a causado efectos perjudiciales y poco deseados en el planeta Tierra, como el efecto invernadero y la lluvia ácida; desde finales del siglo XX y lo que va del siglo XXI, se han llevado a cabo múltiples estudios, en búsqueda de diversas rutas que regulen estas emisiones a nivel mundial.

El gas natural, mezcla de metano y un pequeño porcentaje de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S o He en la actualidad es un componente vital en el suministro de energía a nivel mundial, ocupando el 23% de la demanda total (IEA, 2011). El gas natural venezolano varía del lugar donde se forma, en general, contiene más del 80% de metano, y pequeñas cantidades de etano, propano y dióxido de carbono. Luego de un tratamiento adecuado y estandarizado, se obtiene metano con una fracción correspondiente de etano (Armor

1999). Según datos suministrados por The CIA World Factbook a principios de 2017, Rusia, Irán y Qatar encabezan la lista de países con las mayores reservas probadas de gas natural; Venezuela se encuentra en el octavo lugar en esta lista con unos  $5,7 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup> de gas, donde buena parte está relacionado directa e indirectamente con el petróleo (CIA The World Factbook 2017).

El gas de síntesis ( $H_2$  y  $CO$ ), materia prima de una gran cantidad de diversos productos químicos en la industria petroquímica, puede generarse a partir del reformado de metano empleando alguna de las tres vías conocidas, oxidación parcial, vapor de agua o reformado seco; al final del proceso, se pueden obtener diferentes composiciones de la mezcla  $H_2$  y  $CO$  (1:1-1:2-1:3), y en función de ello, se emplea alguna de las rutas antes mencionadas, dependiendo de la aplicación industrial y petroquímica (Edwards y col., 1995).

Las perovskitas son actualmente utilizados como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano, *RSM* (García y col., 2010, Lugo y col., 2017, 2019a). Presentan la fórmula química  $ABO_3$  con estructura cristalina cúbica y en algunos casos ortorrómbicos, además, se han logrado sintetizar en presencia de una gran variedad de metales de transición, alcalinotérreos y lantánidos. La síntesis por combustión en solución, *SCS* (Civera y col., 2003, Specchia y col., 2004, Wang y col., 2009, Lugo 2010, Pérez 2015), es uno de los métodos más empleados para la preparación de estos materiales sólidos.

La liberación de los  $NO_x$  al medio ambiente es responsable en gran medida de la lluvia ácida, incluso es perjudicial para la salud del hombre y los animales. También contribuyen con el efecto invernadero y pueden destruir la capa de ozono y generar smog fotoquímico. Alrededor del 80% de las emisiones de estos óxidos nitrogenados se dan en la forma del monóxido, el cual se va transformando de manera lenta en el dióxido de nitrógeno, debido a su oxidación fotoquímica o a la acción de radicales peróxidos. Dicho dióxido de nitrógeno es precursor de los ácidos  $HNO_2$  y  $HNO_3$ , responsables de la lluvia ácida (Maisuls 2000).

Existe una tendencia al empleo de hidrocarburos tipo alcanos o alquenos, para la descomposición del  $NO$  en presencia de oxígeno (Iwamoto y col., 1986). Las ventajas del empleo de estos compuestos (hidrocarburos de bajo peso molecular) respecto del amoníaco como reductor, es su fácil manejo y disponibilidad, es especial el gas natural.

Los materiales más utilizados para la reducción catalítica de los  $NO_x$  se basan en óxidos mixtos como el óxido de lantano (Zhang y col., 1994), el óxido de aluminio e hierro (Hamada y col., 1996), la gama alúmina (Zuzaniuk y col., 1999) y, en zeolitas como la mordenita y la ZSM-5, las cuales fueron modificadas dando lugar a la inserción de metales como el cobre o el cobalto (Torre-Abreu y col., 1997; Wang y col., 2000), el níquel, el platino o el paladio, entre otros.

En el presente trabajo se sintetizaron perovskitas tipo

$La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$  variando las proporciones del metal de transición presente ( $x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$ ) empleando el método de combustión en solución, *SCS*, con glicina como carburante y en medio de radiación microondas. Luego, se estudiaron algunas propiedades físicas y químicas a partir de la *FTIR*, la *DRX* y el área superficial, para caracterizar estos materiales. Finalmente, las perovskitas se utilizaron como catalizadores heterogéneos en reacciones como el *RSM* y la *RCS-NOx*.

## 2 Procedimiento Experimental

### 2.1 Síntesis de las Perovskitas $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$

La síntesis de los óxidos mixtos tipo perovskitas se llevó a cabo empleando el método de combustión en solución, *SCS*, descrito por Patil (Patil y col., 1997, 2002, Mukasyan y col., 2001, 2007, Varma y col., 2003), revisado por González-Cortes e Imbert (González-Cortes y col., 2013), y realizado por (Pérez y col., 2015) y (Lugo y col. 2019 b).

#### 2.1.1 Ruta del carburante

El coeficiente estequiométrico elemental ( $\Phi=O/F$ ) utilizado durante la síntesis fue 0,9. Además, los nitratos y el combustible se disuelven en agua desionizada en una relación 2:1 (masa agua / masa [nitratos/glicina]) a 60°C, con agitación constante durante 10 minutos. El *pH* de la mezcla se ajustó entre 4,7 - 5,0 con  $NH_4OH$  al 30 % gota a gota, para garantizar la complejación de los cationes metálicos con el combustible en la solución (Chick y col., 1990). En este intervalo de *pH* la mezcla alcanza una consistencia similar a la de la miel, sin formación de precipitados, ocasionando un cambio de color generalmente de verde claro a un color azul-violeta, lo cual corrobora la complejación de la glicina con los cationes metálicos.

#### 2.1.2 Ignición vía radiación microondas

La mezcla precursora se situó entre unas cápsulas de porcelana perforadas (una como tapa y la otra como depósito), para la salida de los gases durante la combustión. Un horno microonda (modelo PM7078 de 700 W de potencia) fue empleado para realizar la radiación microondas (2,45 GHz) sobre las muestras, La radiación del microondas fue 80 % de su máxima potencia, lo que generó unos 560 W de potencia continua (Zhao y col., 2004).

La ignición sucede cerca de los 40 segundos después de provocar la radiación microonda. La combustión transcurre continuamente por los siguientes 5 segundos, dando origen de manera violenta a llamas y gases propios de la combustión; seguidamente, se observa la formación de pulsos de plasma de distintas coloraciones, debido a la ionización de los gases acumulados en el interior de las cápsulas de porcelana, elevando la temperatura otros 10

segundos. El tiempo de radiación total de la mezcla precursora fue de unos 60 segundos para todas las muestras sintetizadas. Al final, se obtiene un polvo muy fino de color grisáceo (óxido mixto).

Los óxidos mixtos tipo perovskitas sintetizados en este trabajo,  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$ ) utilizando glicina como combustible y en presencia de radiación microondas, se describen en la tabla 1.

### 2.1.3 Estequiometría de las perovskitas

**Tabla 1.** Perovskitas tipo  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ , tipo de ignición y estequiometría.

Perovskita	Código	Ignición	Composición metálica (%)			
			La	Sr	Ni	Co
<b>Serie 2. <math>La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3</math></b>						
$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$	La/Sr-1		70	30	0	100
$La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$	La/Sr-2		70	30	30	70
$La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{0.5}Co_{0.5}O_3$	La/Sr-3	Microonda	70	30	50	50
$La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{0.7}Co_{0.3}O_3$	La/Sr-4		70	30	70	30
$La_{0.7}Sr_{0.3}NiO_3$	La/Sr-5		70	30	100	0

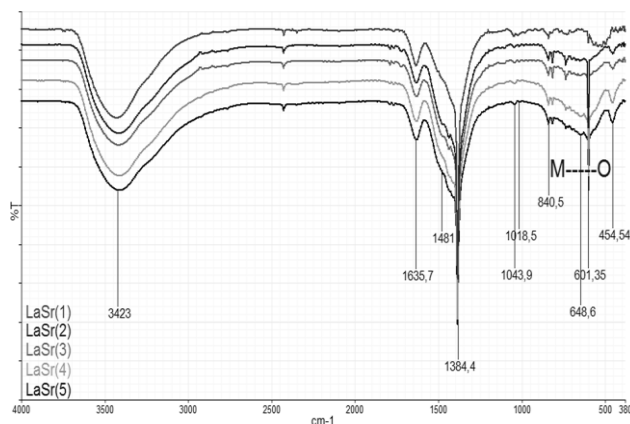
### 2.2 Caracterización fisicoquímica de las perovskitas

En la realización de este trabajo se empleó un espectrofotómetro infrarrojo Frontier, Perkin Elmer, un difractor de polvo marca SIEMENS, modelo D5005, empleando radiación de cobre k alpha ( $\lambda = 1,54184$ ), además de un QuantaSorb@Jr. Sorption system.QSJR-2,1986. Las reacciones de RSM y RCS-NO<sub>x</sub> fueron estudiadas empleando un cromatógrafo de gases AGILENT modelo 6890 dotado de un detector de conductividad térmica (TCD) y dos columnas empaquetada porapak Q, de acero inoxidable y con capacidad de análisis cuantitativos.

## 3 Discusión y Resultados

### 3.1 Espectroscopia Infrarroja, FTIR

Los espectros infrarrojos de las perovskitas de  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$ ), obtenidas por el método SCS, en presencia de glicina y empleando radiación microondas, se muestran en la figura 1.



**Fig. 1.** Espectros FTIR de las perovskitas tipo  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$ ), sintetizadas por SCS, vía radiación microondas.

En  $3423\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda ancha producto de vibraciones tipo estiramientos de la tensión O-H, vinculadas a moléculas de agua coordinadas en los sólidos (Anacona y col., 2013, Ramos y col., 2015). La banda cercana a los  $1635,7\text{ cm}^{-1}$  se debe a deformaciones asimétricas del ion carboxilato ( $COO^-$ ) (Hernández y col., 2006). En  $1481,1\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda relacionada a vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos ( $NO_3^-$ ) de especies remanentes en el proceso de síntesis o a carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) absorbidos de la atmósfera (Gao y col., 2012, Silva y col., 2015, Song y col., 2016, Darroudia y col., 2016).

El pico de intensidad moderada en  $1384,4\text{ cm}^{-1}$ , asociado a modos de tensión simétrico del  $NO_2$  (N-O) se debe a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006). Las pequeñas señales observadas en  $1043,9$  y  $1018,5\text{ cm}^{-1}$ , se deben a vibraciones de flexión en el plano del enlace C-O, relacionado a especies acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a modos vibracionales tipo flexiones fuera del plano del enlace C-H, de los precursores, en este caso el  $NH_4OH$  agregado durante el ajuste del pH (Gómez J., 2010). La señal que aparece en los  $840,5\text{ cm}^{-1}$  es debido a la vibración de flexión del enlace La-O (Neira y col., 2016).

Entre los  $800$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  se pueden observar varias señales debido a tensiones simétricas (m) en el plano M-O, de las interacciones de los enlaces entre distintos elementos y el oxígeno. La señal cercana a los  $703,54\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O o a vibraciones del enlace Sr-O (Villquirán y col., 2015),

A unos  $677,33\text{ cm}^{-1}$  aparece un pequeño pico que puede deberse a estiramientos del enlace Ni-O (Liu y col., 2013) o a vibraciones de flexión de La-O (Hussain y col., 2015) o a las del enlace Sr-O (Neira y col., 2016, Harish y col., 2017). En  $648,6\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal debido a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008) o interacciones del enlace Ni-O (Liu y col., 2013). Un pico de moderada intensidad en  $601,35\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col.,

2008) solapada con la vibración de enlace  $Ni-O$  (Montes de Oca y col., 2010) o por la vibración del enlace  $Sr-O$  (Rahman y col., 2016). La señal en  $454,54\text{ cm}^{-1}$  es debido a vibraciones del enlace  $Ni-Co$  (Gao y col., 2012). La tabla 2

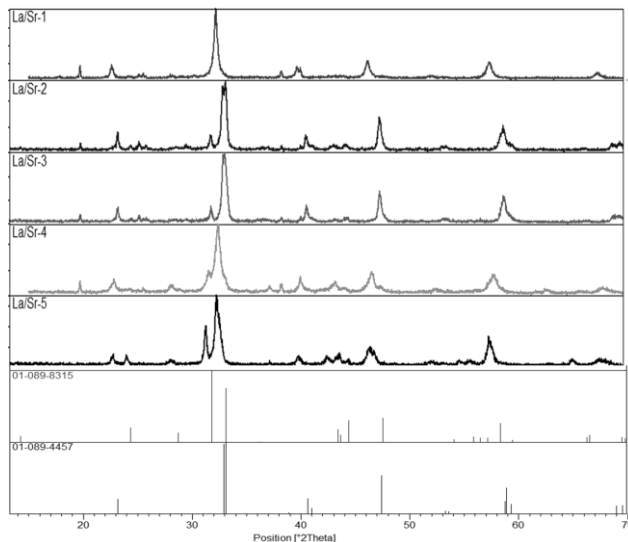
muestra la asignación de estas señales en los espectros infrarrojos obtenidos para los óxidos mixtos tipo perovskitas sintetizadas.

**Tabla 2.** Asignación de bandas del espectro FTIR de las perovskitas tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ .

Serie 2 ( $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ )			
$\nu$ (Ref.)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlace	Asignación
3440	3423,0	$O-H$	Estiramientos de Tensión (ancha) $OH$
1650-30	1635,7	$COO-M$	Deformación asimétrica del carboxilato
1470-40	1481,1	$N-O/O-C-O$	Vibración de estiramiento asimétrico de $NO_3/CO_3^{2-}$ (atmosférico)
1384	1384,4	$N-O$	Tensión simétrica de $NO$
1040	1043,9	$C-O$	Flexión en el plano de $CO$
1025	1018,5	$C-H$	Flexiones fuera del plano del enlace $C-H$
843	840,5	$La-O$	Vibración de flexión del enlace $La-O$
	800-720	$M-O$	Tensión simétrica ( $m$ ) en el plano $MO$
715	703,54	$Co-O/Sr-O$	Vibración de estiramiento del enlace $Co-O$ o vibraciones del enlace $Sr-O$
660	677,33	$Ni-O/La-O/Sr-O$	Vibración de estiramiento asimétrico $Ni-O$ o de $La-O$ o del enlace $Sr-O$
640	648,6	$Ni-O/Co-O$	Vibración de enlace $Co-O$ solapada con el estiramiento del enlace $Ni-O$
600-590	601,35	$Co-O/Ni-O/Sr-O$	Vibración de enlace $Co-O$ o vibración de enlace $Ni-O$ o de $Sr-O$
449	454,54	$Ni-Co/Ni-O$	Vibración de Flexión ( $m$ ) del enlace $Ni-Co-H$ o vibración $Ni-O$

### 3.2 Difracción de Rayos-X, DRX

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de los óxidos mixtos tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$ ). La identificación de la(s) fase(s) presente(s) se hizo por comparación con la base datos PDF2-2004 de la ICDD a través del software X'Pert Highscore Plus 2.1.

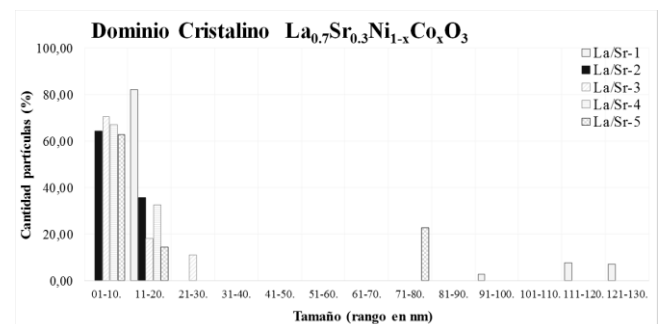


**Fig. 2.** Identificación de las fases cristalinas presentes en las perovskitas tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$ ). Fichas 01-089-4457 ( $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$ ) y 01-089-8315 ( $LaSrNiO_4$ ) de la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

La fase principal que parece predominar en estos óxidos mixtos ( $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ ) es una perovskita

(romboédrica) del tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$  identificada por comparación con la ficha 01-089-4457. Además, se observa la presencia de una segunda fase (en menor proporción) que corresponde al óxido de lantano estroncio y níquel  $LaSrNiO_4$ , identificada por comparación con la ficha 01-089-8315. La presencia de esta segunda fase, se ve favorecida con el aumento del níquel en los sólidos sintetizados.

A elevadas temperaturas puede llegar a ocurrir una ruptura de la estructura de la perovskita, generando la formación de fases metálicas (Ruddlesden-Popper) que tienden a la formación de perovskitas con estructura en capas tipo  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  (Savinskaya y col., 2007).



**Fig. 3.** Distribución del tamaño del dominio cristalino de las perovskitas tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ , calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

La segunda fase que aparece en estos óxidos (ficha 01-089-8315), presenta una estructura de perovskita en capas,  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , con  $n=1$  (tipo  $A_2BO_4$ ). La formación de este óxido mixto es consecuencia de defectos de vacancias

durante su concepción a temperaturas elevadas (Askeland y col., 2004). Estas vacancias del ion oxígeno provocan modificaciones en la estructura  $ABO_3$ , induciendo una transición de la fase, es decir, un reordenamiento de las vacantes de oxígeno con la formación de la perovskita en capas  $A_2BO_4$ .

Finalmente, se calculó el tamaño promedio del dominio cristalino ( $\beta$ ) en todas las perovskitas, empleando la ecuación de Scherrer (Ec. 01) (Langford y col., 1978).

$$\beta(nm) = \frac{Kw * \lambda}{FWHM * \cos\theta} \quad \text{Ec. (01)}$$

$Kw$  = constante de Scherrer (0,9),

$\lambda$  = longitud de onda (1,5406 Å)

$FWHM$  = ancho a la altura media del pico de difracción

$\theta$  = posición del pico de difracción/2

A partir de la Ec. 01 es posible observar una relación

**Tabla 3.** Tamaño promedio de los dominios cristalinos en las perovskitas tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ , calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

<b>2θ (THETA)</b>	<b>La/Sr-1</b>		<b>La/Sr-2</b>		<b>La/Sr-3</b>		<b>La/Sr-4</b>		<b>La/Sr-5</b>	
	$\beta$ -2	% Particles	$\beta$ -2	% Particles	$\beta$ -2	% Particles	$\beta$ -2	% Particles	$\beta$ -2	% Particles
23,26	19,68	5,80	5,06	3,19	17,50	3,98	3,81	31,22	11,86	14,13
<b>33,17</b>	<b>12,90</b>	<b>58,45</b>	<b>12,71</b>	<b>43,27</b>	<b>11,30</b>	<b>35,07</b>	<b>5,06</b>	<b>41,40</b>	<b>3,47</b>	<b>29,13</b>
40,69	101,18	9,17	14,62	7,66	13,50	9,15	8,74	14,20	6,23	11,14
47,40	102,42	7,57	13,33	11,50	22,70	11,20	12,71	3,21	78,26	14,68
53,49	93,63	2,81	14,20	13,28	3,70	15,40	13,33	7,40	3,89	13,52
58,94	18,20	16,08	3,81	21,01	6,10	17,30	14,20	2,53	14,60	17,08
<b>X=</b>	<b>58,00</b>	<b>99,89</b>	<b>10,62</b>	<b>99,91</b>	<b>12,47</b>	<b>92,10</b>	<b>9,64</b>	<b>99,96</b>	<b>19,72</b>	<b>99,68</b>

### 3.3 Área superficial por punto único

El empleo de la ecuación BET (Brunauer–Emmett–Teller-) sirvió para la realización de las medidas de área superficial por el método de punto único (Ec. 02 y 03), con una presión relativa  $P/P_0 = 0,1$  (Isernia, 2000).

$$S = \frac{St}{W} \quad \text{(Ec. 02)}$$

$W$  = peso de la muestra ( $\approx 0,3$  g)

$S$  = área superficial total ( $m^2/g$ )

$St$  = área superficial ( $m^2$ )

$$S_t = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) * \left(\frac{A}{A_c}\right) * V_c * \left(\frac{NA_{cs}P_a}{RT}\right) m^2 \quad \text{(Ec. 03)}$$

$P$  = presión parcial del adsorbato (64,18 mmHg)

$P_0$  = presión de saturación del adsorbato (640,1 mmHg)

$A$  = área de la muestra (número de cuentas medidas por el QuantaSorb®Jr. Sorption system.QSJR-2)

$A_c$  = área de calibración (número de cuentas medidas por el QuantaSorb®Jr. Sorption system.QSJR-2)

$V_c$  = volumen de calibración

entre el ancho y la intensidad del pico, con el tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado ( $FWHM$ ) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio cristalino ( $\beta$ ). Este cálculo se llevó a cabo seleccionando los picos de mayor intensidad de la fase predominante en los DRX de las perovskitas sintetizadas (ver figura 3 y tabla 3).

Se observa en la gran mayoría de las perovskitas tamaños de dominio cristalino menores a los 100 nm, indicando la presencia de partículas a escala nanométrica. La perovskita en ausencia de  $Ni$ , presenta el mayor tamaño de dominio cristalino, debido probablemente a que la sustitución de  $Ni$  por  $Co$  en la estructura genera mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización de las partículas y la formación de cristales más grandes.

$N$  = número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ )

$A_{CS}$  = área de la sección transversal de la molécula de adsorbato en  $m^2$ . ( $N_2 = 16,2 \times 10^{-20} m^2$ )

$P_a$  = presión Ambiente (0,8225 atm)

$R$  = constante de los gases ( $82,1 \text{ atm.cm}^3/\text{mol.K}$ )

$T$  = temperatura de la calibración (294 K)

El valor de la área superficial específica por adsorción de nitrógeno molecular ( $N_2$ ) para las perovskitas tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ , se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4.** Medidas de área superficial específica por punto único.

<b>Código</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Área Sup. Específica (<math>m^2/g</math>)</b>
<b>Serie 2. LaSr</b>		
<i>La/Sr-1</i>	$La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$	4,9
<i>La/Sr-2</i>	$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,7}Ni_{0,3}O_3$	N/D
<i>La/Sr-3</i>	$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Ni_{0,5}O_3$	8,7
<i>La/Sr-4</i>	$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,3}Ni_{0,7}O_3$	5,6
<i>La/Sr-5</i>	$La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$	N/D

Las medidas de la área superficial específica en estos óxidos presentan valores bajos, por debajo de los 10  $m^2/g$ , observándose en algunos sólidos que no ha sido posible

determinar dicho valor del área; una posibilidad es que se tengan tamaños de partícula por debajo del límite de detección del equipo usado (QuantaSorb® Jr. Sorption system.QSJR-2) y su baja sensibilidad respecto a estos sólidos. Es probable que aquellas perovskitas que presentaron áreas bajas, también exhiban tamaños de partículas pequeños, hecho que puede observarse en el cálculo del dominio cristalino de los mismos (Ec. 01), en los DRX de las muestras sólidas.

### 3.4 Test Catalítico

#### 3.4.1 Test Catalítico 1. Reformado seco de metano

##### 3.4.1.1 Respuesta del TCD en el CGases

Inicialmente se determinó el factor de respuesta del detector de conductividad térmica, TCD, del cromatógrafo de gases, CGases, empleando argón como gas de arrastre y en un flujo de 30 mL/min, en el sistema de columnas internas del CGases.

**Tabla 5.** Respuesta al CO. Respecto del Detector de Conductividad Térmica, TCD.

Compuesto	Respuesta del TCD respecto al CO
CH <sub>4</sub>	3,76
CO <sub>2</sub>	1,26
H <sub>2</sub>	8,29
CO	1,00

El horno del cromatógrafo de gases operó en condiciones isotérmicas, a unos 150 °C; El factor de respuesta es diferente para cada compuesto (tabla 5).

##### 3.4.1.2 Pre-tratamiento de las muestras

Las perovskitas se pretrataron con un flujo de H<sub>2</sub> de 30mL/min, en presencia de una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 700°C. Justo en esta temperatura permaneció por 15 minutos.

##### 3.4.1.3 Sistema de reacción para el RSM

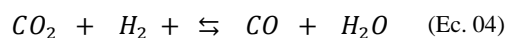
Se pesaron alrededor de 30 mg de cada perovskita para ser utilizados como catalizadores heterogéneos en la reacción de reformado seco de metano. Se fijó una temperatura de 700 °C; además, la relación molar CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> en la alimentación del sistema fue 1, un flujo volumétrico total de 40 mL y una velocidad espacial de 1,0x10<sup>5</sup> mL/h.g.

#### 3.4.1.4 Resultados del Test Catalítico 1. RSM

El test catalítico para las perovskitas de La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> muestran un efecto sinérgico entre el Co y el Ni, que mejora la actividad y selectividad hacia la formación de gas de síntesis en la reacción de RSM, al igual que la conversión del metano (figura 4).

Las perovskitas bimetalicas La/Sr-2, La/Sr-3 y La/Sr-4 presentan un aumento progresivo de la conversión de metano y dióxido de carbono, con rangos promedios que van desde 60-79% y 75-84% respectivamente; la estabilidad de estos sistemas catalíticos puede deberse a especies de níquel formadas, las cuales generan sitios activos en el catalizador, manteniéndose la conversión del metano. La poca conversión de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, en las perovskitas monometalicas indica un posible envenenamiento del sólido por coque, quien obstruye parte de la superficie del sólido (figura 4).

La conversión de CO<sub>2</sub> es mayor que la de CH<sub>4</sub> en todas las perovskitas, indicando la aparición de reacciones paralelas secundarias, como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua (RIDVA), donde el CO<sub>2</sub> generado reacciona con el H<sub>2</sub> para producir CO (Ec. 04).



Los productos obtenidos del RSM (H<sub>2</sub>/CO) presentan una relación menor a la unidad en todas las perovskitas, debido a la presencia de la RIDVA, que aumenta la cantidad de CO y disminuye la del H<sub>2</sub> producido (ver Ec. 04).

Las perovskitas más estables durante el RSM son La/Sr-2, La/Sr-3 y La/Sr-4. Esta estabilidad puede deberse a la presencia de sitios de difícil reducción del níquel, con fuertes interacciones con la estructura (T altas) (Sierra y col., 2006, García y col., 2010). La perovskita La/Sr-4 exhibe la mayor actividad catalítica promedio respecto del resto de los óxidos La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (ver figura 4); la desactivación es menor que en los demás perovskitas debido a una interacción "idónea" entre el Ni y el Co a los 700 °C.

El efecto sinérgico entre los metales de transición se refleja en una mejora en la actividad catalítica (tanto el CH<sub>4</sub> como el CO<sub>2</sub>), debido al menor tamaño de partícula (figura 3) y mayor área superficial (tabla 4), lo que aumenta el tiempo de contacto entre los sólidos y los gases reactivos; otro factor a considerar es la mejor distribución de la fase activa, lo que se traduce en una superficie activa más expuesta a los gases de reacción.

La selectividad porcentual a syngas presenta valores promedio cercanos al 50 %; esta selectividad puede relacionarse a la presencia del estroncio, quien parece darle estabilidad térmica a las perovskitas, minimizando el efecto debido a reacciones secundarias durante el ciclo catalítico.

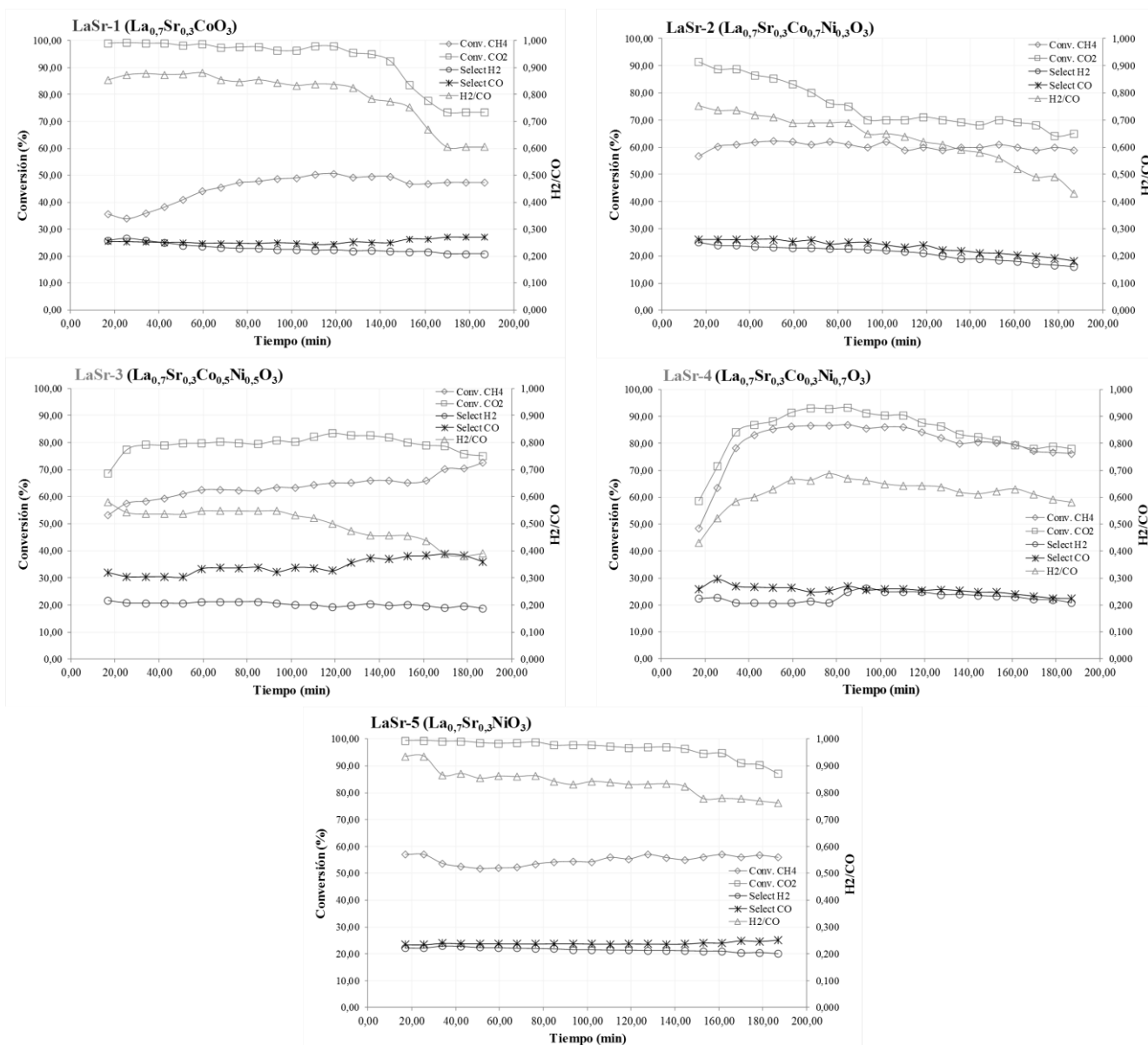
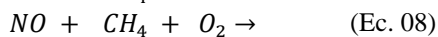


Fig. 4. Conversión % ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ), Selectividad % ( $H_2$ ,  $CO$ ) y relación  $H_2/CO$  en función del tiempo, sobre las perovskitas de  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$  a  $700^\circ C$ .

### 3.4.2 Test Catalítico 2. Reducción catalítica selectiva $NO_x$

Se estudió la conversión de los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y del metano ( $CH_4$ ) en función de la temperatura, la presión y tiempo de contacto constantes. Se llevaron a cabo las siguientes reacciones (Ec. 05-08):



#### 3.4.2.1 Respuesta del TCD en el CGases

El factor de respuesta del detector de conductividad térmica, TCD, se midió empleando argón como gas de arrastre, en un flujo constante de 30 mL/min, a través de las columnas en el cromatógrafo de gases (CGases) utilizado, ver tabla 5.

#### 3.4.2.2 Pretratamiento de las muestras

Se pesaron 0,150 mg de perovskita y se colocaron en un reactor de cuarzo en forma de U; luego, se realizó el pretratamiento del sólido pasando aire a razón de 30mL/min

desde  $T$  ambiente hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , donde permaneció  $\sim 1$  hora (23 mL/min de  $\text{N}_2$  y 7 mL/min de  $\text{O}_2$ ).

desde una  $T$  ambiente hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , donde permaneció por dos (2) horas.

3.4.2.3 Sistema de reacción para la RCS-NOx

3.4.2.4 Resultados del Test Catalítico 1. RCS-NOx

La mezcla de reacción  $\text{CH}_4$  y  $\text{NO}_x$  (en presencia de  $\text{O}_2$  al 5 % y  $\text{He}$  para balancear el flujo total), se dejó pasar a través del lecho catalítico con un flujo de 50 mL/min. La perovskita fue sometida a una rampa de calentamiento

Los resultados catalíticos indican que la sustitución parcial del cobalto por el níquel en estas perovskitas, influyen directamente en la actividad y selectividad de la reacción de reducción catalítica selectiva de los  $\text{NO}_x$  (ver figura 5).

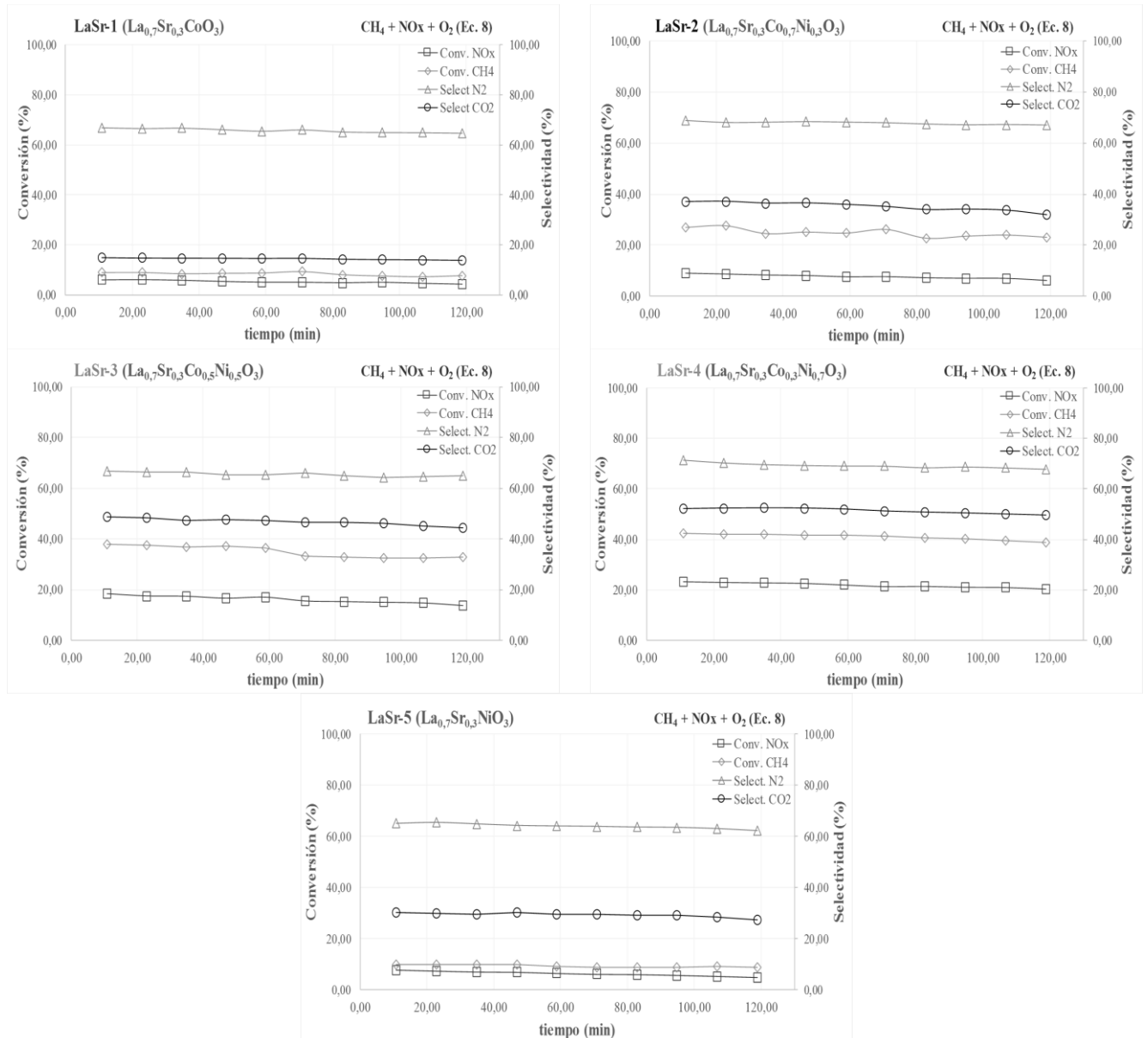


Fig. 5. % Conversión de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CH}_4$  y % Selectividad hacia  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  para los catalizadores de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$ ) a  $500^{\circ}\text{C}$ .

Se observan conversiones de metano que van desde 22% hasta 40 % para aquellos sólidos bimetalicos ( $\text{Ni}$  y  $\text{Co}$ ); estas moderadas conversiones

sugieren un efecto sinérgico entre todos estos elementos. La conversión de los  $\text{NO}_x$  se encuentra por debajo del 20 % para todas las perovskitas, sin



embargo, presentan altas selectividades hacia la formación de  $N_2$  ( $> 60\%$ ), desvelando que este tipo de materiales pudieran ser utilizados como catalizadores en la RCS de los  $NO_x$ . La conversión de  $CO_2$  es mayor que la de  $CH_4$ , posiblemente por estar generándose tanto en la RCS- $NO_x$  como en la combustión del hidrocarburo.

La perovskita con mayor conversión de  $NO_x$  y  $CH_4$  fue la *LaSr-4* con un 21,21 % y 41,03 % respectivamente. Se observa un notable aumento en estas conversiones en las perovskitas bimetalicas (*Ni* y *Co*) en comparación con las monometalicas.

#### 4 Conclusiones

Se prepararon catalizadores tipo perovskitas a partir del método de combustión en solución, SCS, en presencia de radiación microondas y con glicina como combustible; a través de este método de síntesis se obtienen nanomateriales rápida y eficientemente, además de ser económica. La síntesis favorece la formación de la fase perovskita, a pesar de la presencia de una segunda fase tipo  $A_2BO_4$  (perovskita doble deficiente de *BO*), debido a las *T* altas durante la síntesis.

A partir de la FTIR se observaron múltiples bandas debido a interacciones M-O a baja longitud de onda (entre 800 y 400  $cm^{-1}$ ), solapadas unas con otras. La DRX permitió determinar un estimado en el tamaño de los dominios cristalinos por debajo de los 20 nm para casi todas las perovskitas sintetizadas. El análisis textural mostró que estos óxidos presentan valores bajos de área superficial ( $< 10\ m^2/g$ ), común en estos nano-materiales.

En el RSM, parece existir un efecto sinérgico entre los metales de transición (*Co* y *Ni*), mejorando la actividad y selectividad de la reacción, es decir, cuando ambos metales están presentes en la estructura, se favorece la conversión de metano. La presencia de *Sr* le confiere a estos sólidos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización en condiciones de reacción. Las perovskitas bimetalicas muestran un aumento de la conversión de  $CH_4$  y  $CO_2$ , con rangos promedios que van desde 60-79 % y 75-84 % respectivamente (*LaSr-4* mostró la mayor conversión promedio de metano  $\sim 79,92\%$ ); la estabilidad de estos sistemas catalíticos para la conversión del  $CH_4$  se debe a especies formadas de níquel, que generan sitios activos sobre el catalizador. La conversión de  $CO_2$  es favorecida respecto de la de metano en todas las perovskitas, debido a la presencia de reacciones secundarias como la RIDVA. Todas las relaciones  $H_2/CO$  muestran valores  $< 1$ , debido a la presencia de reacciones colaterales como la RIDVA.

En la RCS- $NO_x$ , la sustitución parcial del cobalto por níquel, influye considerablemente en la actividad y selectividad de la reacción. Estas perovskitas muestran una alta reactividad ( $> 60\%$ ) hacia la producción de  $N_2$ , debido a un efecto sinérgico entre los metales y, una estabilidad térmica asociada al estroncio, quienes aportan propiedades

interesantes a estos materiales. La conversión de  $CO_2$  es mayor que la del hidrocarburo, por estar generándose tanto en la RCS- $NO_x$  como en la combustión del hidrocarburo. La conversión de  $NO_x$  aumenta a medida que se incrementa la fracción de níquel presente en las perovskitas, debido a una fuerte interacción del níquel con la estructura del sólido.

El catalizador con mejor performance, en función de los sistemas catalíticos estudiados (*RSM* y *RCS-NOx*), fue el sólido *LaSr-4* con 79,92 % conversión de metano y 48,16 % selectividad hacia *syngas*, además de 21,21 % conversión de  $NO_x$  y 69,27% selectividad hacia  $N_2$ .

#### Referencias

- Agencia Central de Inteligencia, CIA. Natural gas - proved reserves. The World Factbook. Disponible en: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2253rank.html> Consultado el 27 de diciembre de 2019.
- Anacona O, García D, Kiminami R, Raigoza C, 2013, Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtenidos por el método de reacción por combustión, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 33(1), pp. 108-115.
- Armor J, 1999, The multiple roles for catalysis in the production of  $H_2$ , Applied Catalysis A: General, Vol. 176, pp. 159-176.
- Askeland D, Phulé P, 2004, Ciencia e ingeniería de los materiales, Thomson, México, pp. 131.
- Civera A, Pavese M, Saracco G, Specchia V, 2003, Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, Catalysis Today, Vol. 83, pp. 199-211.
- Chick L, Pederson L, Maupin G, Bates J, Thomas L, Exarhos G, 1990, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Materials Letters, Vol. 10, pp. 6-12.
- Darroudia M, Bagherpour M, Hosseini H, Ebrahimi M, 2016, Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles, Ceramics International, Vol. 42, pp. 3816-3819.
- Edwards J, Maitra A, 1995, The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, Fuel Processing Technology, Vol. 42(2-3), pp. 269-289.
- Gao H, Wang G, Yang M, Tan L, Yu J, 2012, Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units, Nanotechnology, Vol. 23(1), pp. 1-9.
- García E, Rondón J, Blandria L, Meléndez H, Lugo C, Imbert F, 2010, Dry methane reforming over Ni-Co supported by impregnation on MgO nanoparticles, Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 31(2), pp. 77-82.
- Gómez J, 2010, Síntesis y caracterización del sistema  $LaSrCrFeO_3$  soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna, Tesis Doctoral en Ciencias

- Química, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, pp. 156-158.
- González-Cortes S, Imbert F, 2013, Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 452, pp. 117-131.
- Hamada H, Kintaichi Y, Inaba M, Tabata M, Yoshinari T, Tsuchida H, 1996, Role of supported metals in the selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over metal/alumina catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 29(1-4), pp. 53-57.
- Harish S, Sabarinathan M, Archana J, Navaneethan M, Nisha K, Ponnusamy S, Gupta V, Muthamizhchelvan C, Aswal D, Ikeda H, Hayakawa Y, 2017, Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, Vol. 418 (A), pp. 147-155.
- Hernández J, Castillo S, Esparza H, Téllez E, Duarte J, 2006, Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales, *Tecnura*, Vol. 9(18), pp. 4-9.
- Hussain K, Nagaraju G, Pavitra E, Rama G, Yu J, 2015,  $\text{La}(\text{OH})_3\cdot\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$  nanorod bundles: growth mechanism and luminescence properties, *CrystEngComm*, Vol. 17, pp. 9431-9442.
- International Energy Agency, IEA, World Energy Outlook 2011, Paris, 2011, OECD/IEA.
- Isernia F, 2000, Área superficial y estructura porosa por fisiorción en sistemas gas-sólido, Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, ULA, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela.
- Iwamoto M, Furukawa H, Mine Y, Uemura F, Mikuriya S, Kagawa S, 1986, Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 16, pp. 1272-1273.
- Langford J, Wilson A, 1978, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 11, pp. 102-113.
- Liu L, Guo Y, Wang Y, Guo H, 2013, Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 114, pp. 42-47.
- Lugo C, García E, Rondón J, Meléndez H, Pérez P y Del Castillo H, 2010, Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con  $\text{CO}_2$ , *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 31(1), pp. 53-60.
- Lugo C, Pérez M, Quintero M, Rondón J, Pérez P, D'Angelo R, Meléndez H, Villarroel M, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2017, Estudio de la reacción de Reformado seco de Metano utilizando óxidos mixtos tipo perovskitas de  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ , *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 38(1), 17-30.
- Lugo C, Pérez P, Pérez M, Rondón J, Meléndez H, García E, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2019(a), Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NOx on perovskites of type  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  obtained via SCS. Part I *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 40(2), 137-148.
- Lugo C, Pérez M, Pérez P, Rondón J, Meléndez H, García E, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2019(b), Synthesis of Perovskites  $\text{A}_{1-y}\text{A}'_y\text{B}_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_3$  (A= La, Ca, Sr and B= Ni, Co) prepared by the combustion method in solution, via microwave radiation, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 40(1), pp. 97-106.
- Maisuls S, 2000, Multiphase catalysts for selective reduction of NOx with hydrocarbons, Trabajo de Tesis Doctoral, Universidad de Twente, Holanda.
- Montes de Oca J, Chuquisengo LI, Alarcón H, 2010, Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el método Sol/Gel, *Revista de Sociedad Química del Perú*, Vol. 76(4), pp. 1-7.
- Mukasyan A, Costello C, Sherlock K, Lafarga D, Varma A, 2001, Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties, Separation and Purification Technology, Vol. 25, pp. 117-126.
- Mukasyan A, Epstein P, Dinka P, 2007, Solution combustion synthesis of nanomaterials", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, pp. 1789-1795.
- Neira A, Gómez J, Vera E, 2016, Synthesis and Characterization of a Simple  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$  perovskite, *Revista de Ciencias (Universidad del Valle)*, Vol. 20(1), pp. 79-94.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 1997, Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 2, pp. 158-165.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 2002, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, pp. 507-512.
- Pérez M, Lugo C, Quintero M, Pérez P, Villarroel M, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2015, Synthesis of mixed oxide perovskites type  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  prepared by combustion in solution (SCS), *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 36(2), pp. 93-104.
- Radev L, Pavlova L, Samuneva B, Kashchieva E, Mihailova I, Zaharescu M, Malic B, Predoana L, 2008, Sol-gel synthesis and structure of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-SiO}_2$  powders, *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 2(2), pp. 103-108.
- Rahman M, Hussain M, Asiri A, 2016, A novel approach towards the hydrazine sensor development by SrO.CNT nanocomposites, *RSC Advances*, Vol. 6, pp. 65338-65348.
- Ramos K, Jiménez Y, Linares C, 2015, Síntesis y caracterización de óxidos MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar, *Revista*

latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 35(2), pp. 315-325.

Rendón J, Moreno L, Valencia J, 2006, Síntesis y caracterización de perovskitas de  $\text{LaCoO}_3$  por el método citrato, Revista colombiana de Física, Vol. 38(1), pp. 907-909.

Savinskaya O, Nemudry A, Lyakhov N, 2007, Synthesis and properties of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) perovskites, Inorganic Materials, Vol. 43(12), pp. 1350-1360.

Sierra G, Gallego J, Batiot-Dupeyrat C, Barrault J, Mondragón F, 2009, Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Pr}, \text{Ce}$ ), Applied Catalysis A: General., Vol. 369, pp. 97-103.

Silva B, Kulesza J, de Araújo D, Kienneman A, 2015, Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of  $\text{CH}_4$ , Materials Research, Vol. 18(4), pp. 732-739.

Song S, Sheptyakov D, Korsunsky A, Duong H, Lu L, 2016, High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions, Materials and Design, Vol. 93, pp. 232-237.

Specchia S, Ciera A, Saracco G, 2004, In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners, Chemical Engineering Science, Vol. 59, pp. 5091-5098.

Torre-Abreu C, Ribeiro M, Henriques C, Ribeiro F, 1997, Copperexchanged mordenites as active catalysts for NO selective catalytic reduction by propene under oxidising conditions: Effect of Si/Al ratio, copper content and Brønsted acidity, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 13(3-4), pp. 251-264.

Varma A, Mukasyan A, Deshpande K, Pranda P, Erii P, 2003, Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties, Materials Research Society Symposium Proceeding, Vol. 800, pp. 113-125.

Villaquirán C, Medina C, Tirado L, 2015, Effect of cobalt-incorporation on the properties of  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  system, Ingeniería y Desarrollo, Vol. 33(2), pp. 281-300.

Wang K, Zhong P, Zhu J, 2009, Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex, Catalysis Letters, Vol. 131, pp. 672-675.

Wang X, Chen H, Sachtler W, 2000, Catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by hydrocarbons over Co/ZSM-5 catalysts prepared with different methods, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 26(4), pp. L227-L239.

Zhang X, Walters A, Vannice M, 1994,  $\text{NO}_x$  Decomposition and Reduction by Methane over  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 4(2-3), pp. 237-256.

Zhao Y, Hong L, Hong J, Zhu J, 2004, Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods, Materials Chemistry and Physics, Vol. 87, pp.

149-153.

Zuzaniuk V, Meunier F, Ross J, 1999, Possible intermediates in the catalytic reduction of NO: study of the reactivity of nitro-methane and nitrite compounds over alumina, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, N° 9, 815-816.

**Recibido:** 15 de octubre de 2019

**Aceptado:** 05 de marzo de 2020

**Lugo González, Claudio Antonio:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2017, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis.

**García, Edder:** Doctor en Fisicoquímica 2012, UCB, Investigador en TU-Kaiserslautern, Laboratory of Engineering Thermodynamics, Department of Mechanical and Process Engineering. Correo electrónico: [edder.garcia-manzano@mv.uni-kl.de](mailto:edder.garcia-manzano@mv.uni-kl.de)

**Rondón Contreras, Jairo:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela. Correo electrónico: [rondonjx@pdvsa.com](mailto:rondonjx@pdvsa.com)

**Briceño Castillo, Juan:** Licenciado en Química, 2015, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Estudiante Maestría en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA. Correo electrónico: [juanbricas@gmail.com](mailto:juanbricas@gmail.com)

**Pérez Dávila, Patricia:** Doctora en Química de Medicamentos, 2017, Instituto de Investigaciones Científicas, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Universidad de los Andes. Correo electrónico: [patriciap@ula.ve](mailto:patriciap@ula.ve)

**Rodríguez Sulbarán, Pedro:** Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: [pdrojrs@ula.ve](mailto:pdrojrs@ula.ve)

**Del Castillo, Héctor:** Doctor en Química, Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: [delcasti@ula.ve](mailto:delcasti@ula.ve)

**Imbert, Fredy Emilio:** Post-Doctorado en Química, 1993, Université de Poitiers, Francia. Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: [freddy.imbert@gmail.com](mailto:freddy.imbert@gmail.com)

