



Ciencia e Ingeniería
ISSN: 1316-7081
ISSN: 2244-8780
revecien@ula.ve
Universidad de los Andes
Venezuela

Estudio de reacciones catalizadas como reformado de metano y reducción catalítica selectiva de NO_x sobre perovskitas del tipo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ obtenidas vía SCS. Parte I

Lugo, Claudio; Pérez, Patricia; Pérez, Manuel; Rondón, Jairo; Melendez, Hildemaro; García, Edder; Rodríguez, Pedro; Imbert, Freddy; Del Castillo, Héctor

Estudio de reacciones catalizadas como reformado de metano y reducción catalítica selectiva de NO_x sobre perovskitas del tipo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ obtenidas vía SCS. Parte I

Ciencia e Ingeniería, vol. 40, núm. 2, 2019

Universidad de los Andes, Venezuela

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=507567825004>



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 3.0 Internacional.

Estudio de reacciones catalizadas como reformado de metano y reducción catalítica selectiva de NO_x sobre perovskitas del tipo La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO₃ obtenidas vía SCS. Parte I

Study of reactions catalyzed as methane reforming and selective catalytic reduction of NO_x on perovskites of type La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO₃ obtained via SCS. Part I

Claudio Lugo¹
Universidad de Los Andes, Venezuela
claudiolugo@ula.ve

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=507567825004>

Patricia Pérez²
Universidad de Los Andes, Venezuela
patriciap@ula.ve

Manuel Pérez³
Universidad de Los Andes, Venezuela
manuel.perezc@gmail.com

Jairo Rondón⁴
PDVSA-Gas, Venezuela
rondonjjx@pdvsa.com

Hildemaro Melendez⁵
PDVSA-Gas, Venezuela
melendezhj@pdvsa.com

NOTAS DE AUTOR

- 1 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.
- 2 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
- 3 Pérez Contreras, Manuel: Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2012, ULA. Investigador Universidad de los Andes, Correo electrónico: manuel.perezc@gmail.com
- 4 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: rondonjjx@pdvsa.com
- 5 Meléndez Quintero, Hildemaro: Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de Los Andes. Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela. Correo electrónico: melendezhj@pdvsa.com
- 6 García, Edder: Doctor en Físicoquímica 2012, UCB, Investigador en TU-Kaiserslautern, Facultad de Ingeniería Mecánica y Procesos Químicos. Correo electrónico: edder.garcia-manzano@mv.uni-kl.de
- 7 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: pedrojrs@ula.ve
- 8 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: fredy.imbert@gmail.com
- 9 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

claudiolugo@ula.ve

Edder García ⁶
University of Kaiserslautern, Alemania
edder.garcia-manzano@mv.uni-kl.de

Pedro Rodríguez ⁷
Universidad de Los Andes, Venezuela
pedrojrs@ula.ve

Freddy Imbert ⁸
Universidad de Los Andes, Venezuela
freddy.imbert@gmail.com

Héctor Del Castillo ⁹
Universidad de Los Andes, Venezuela
delcasti@ula.ve

Recepción: 15 Agosto 2018
Aprobación: 05 Enero 2019

RESUMEN:

Se prepararon una serie de catalizadores heterogéneos del tipo perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$), utilizando el método de combustión en solución (SCS) con radiación microonda y en presencia de glicina. Los sólidos se caracterizaron fisicoquímicamente utilizando difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y midiendo el área superficial por el método del punto único. Los resultados muestran que el tamaño promedio de los dominios cristalinos en todas las perovskitas están por debajo de los 20 nm, se verificó la formación de la fase predominante de la perovskita deseada por DRX. La sustitución parcial del cobalto por níquel, favorece la actividad y selectividad de la reacción de reformado de seco de metano a gas de síntesis. Para la RCS-NOx la sustitución parcial del cobalto por el níquel, no tiene influencia en la actividad y selectividad de la reacción.

PALABRAS CLAVE: Perovskita, nanopartícula, óxidos mixtos, combustión, reformado, NOx.

ABSTRACT:

A series of heterogeneous catalysts of the perovskite type $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ were prepared ($x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$), using the combustion method in solution (SCS) with microwave radiation and in the presence of glycine. The solids were characterized physicochemically using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and measuring the surface area by the single point method. The results show that the average size of the crystalline domains in all the perovskites are below 20 nm, the formation of the predominant phase of the perovskite desired by DRX was verified. The partial substitution of cobalt by nickel favors the activity and selectivity of the dry methane reforming reaction to synthesis gas. For the RCS-NOx the partial substitution of cobalt for nickel has no influence on the activity and selectivity of the reaction.

KEYWORDS: Perovskites, nanoparticles, oxides mixed, combustion, reforming, NOx.

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la comunidad científica en la actualidad es la emisión de gases contaminantes al medio ambiente, responsables del calentamiento global (efecto invernadero) y de la lluvia ácida; se han empezado a desarrollar múltiples rutas que regulen estas emisiones, además de posibles soluciones a esta problemática mundial.

El gas natural en la actualidad es un componente vital en el suministro de energía a nivel mundial, ocupando el 23% de la demanda total (IEA, 2011). La composición del gas natural depende del lugar en donde se forma. La composición promedio del gas natural venezolano es de 82% metano (CH_4), 10% de etano (C_2H_6), 3,7% de propano (C_3H_8) y 0,2% de dióxido de carbono (CO_2). El producto finalmente entregado y utilizado es el metano, así como la pequeña fracción de etano (Armor, 1999). Venezuela

posee la octava reserva mundial de gas natural ($5,52 \times 10^{12} \text{ m}^3$) y gran parte de éste está asociado al petróleo (Economides y col., 2009, Gaceta oficial, 2011).

El gas natural puede convertirse indirectamente en gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO), constituyendo la materia prima de una gran variedad de productos químicos en la industria petroquímica. Puede producirse a partir del reformado de metano a través de tres rutas, mediante vapor de agua, por oxidación parcial de metano y por reformado seco con CO_2 . Dependiendo de la composición final de la mezcla de productos, se determina la ruta del reformado de metano a implementar. La ruta con CO_2 se aplica cuando se desea una mezcla 1:1 de H_2 y CO , de múltiples aplicaciones en la industria química (Edwards y col., 1995).

Los óxidos mixtos son un tipo de sólidos empleados como catalizadores heterogéneos en reacciones con RSM (Peña y col., 2001). Su fórmula química es ABO_3 con estructura cristalina cúbica. Estas perovskitas se han sintetizado con una gran variedad de metales y en diferentes proporciones. El método de síntesis por combustión, SC (Civera y col., 2003, Specchia y col., 2004, Wang y col., 2009), es uno de los más empleados para la obtención de estos óxidos.

Por otra parte, los óxidos de nitrógeno representan un gran riesgo para la salud de las personas, además, son extremadamente nocivos para el medio ambiente. Desde el punto de vista medioambiental contribuyen a la lluvia ácida, al efecto invernadero, a la eliminación de la capa de ozono estratosférico y a la formación de smog fotoquímico. Cerca del 80% de las emisiones de óxidos de nitrógeno son en forma de NO , que a su vez se convierte lentamente a NO_2 , mediante oxidación fotoquímica o debido a la acción de radicales peróxidos o de oxidantes atmosféricos como el ozono. El NO_2 , a su vez, es un precursor de los ácidos nítrico y nitroso, los cuales contribuyen de un modo fundamental a la lluvia ácida (Maisuls, 2000).

Desde el descubrimiento en 1986 de Iwamoto y col. (Iwamoto y col., 1986), en el que catalizadores de Cu-ZSM-5 tenían la capacidad de descomponer NO mediante hidrocarburos en presencia de oxígeno, se ha generado un gran interés en la utilización de alcanos y alquenos como reductores de los NO_x . Esto es debido, a que la presencia de oxígeno, lejos de tener un efecto inhibitor (como ocurre en el caso de la eliminación directa), tiene un efecto beneficioso en la conversión de NO a N_2 .

Los catalizadores más empleados (RCS-NO_x), están basados en óxidos, destacándose: La_2O_3 (Zhang y col., 1994), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Zuzaniuk y col., 1999), $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ (Hamada y col., 1996), TiO_2 , ZrO_2 , CeO , y zeolitas, tales como mordenita y ZSM-5, intercambiadas con diversos metales: Cu, Co (Torre-Abreu y col., 1997, Wang y col., 2000), Ni, Pt, Rh y Pd.

El empleo como agentes reductores de hidrocarburos de bajo peso molecular (metano, etano, propano, etc.), o mezclas de hidrocarburos (gas natural), presentan una serie de grandes ventajas frente al extendido empleo de amoníaco como reductor, entre las que cabe destacar fácil manejo y disponibilidad, especialmente el gas natural, dado que algunas de las plantas de generación de energía utilizan éste como combustible, en muchos casos forman parte de los gases a tratar, con el consiguiente ahorro de adición de los mismos.

El objetivo de este trabajo es sintetizar óxidos tipo perovskitas, variando la cantidad de los elementos metálicos (Ni y Co), partiendo del método de combustión en solución SCS, con glicina como combustible y utilizando radiación microondas. Además, se estudiarán las propiedades fisicoquímicas de los distintos sólidos preparados con diferentes técnicas de caracterización. Finalmente se utilizarán como catalizadores heterogéneos en reacciones como reformado seco de metano (RSM) y reducción catalítica selectiva de NO_x (RCS-NO_x).

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de Perovskitas de La/Ca y Ni/Co

La preparación de los óxidos tipo perovskitas se realizó a partir del método de combustión en solución, SCS, descrito por Patil y Aruna (Patil y col., 1997, Patil y col., 2002), y por Mukasyan y Varma (Mukasyan y col., 2001, Varma y col., 2003, Mukasyan y col., 2007); este método fue revisado por González-Cortes e Imbert (González-Cortes y col., 2013), y recientemente aplicado por Pérez (Pérez y col., 2015).

2.1.1 Ruta del carburante

El coeficiente estequiométrico elemental ($\Phi=O/F$) empleado en esta ruta de síntesis fue de $\Phi=0,9$. Los nitratos y la glicina se disuelven en agua desionizada en una relación 2:1 (masa agua / masa (nitratos/glicina)) a 60°C, en constante agitación por 10 minutos. El pH de la mezcla se ajustó entre 4,7 y 5,0 gota a gota con NH_4OH al 30%, para garantizar la complejación de los cationes metálicos en solución y el combustible (Chick y col., 1990).

En el intervalo de pH antes mencionado (4,7 a 5,0) la mezcla precursora en solución alcanza una consistencia similar a la de la miel, sin la aparición de precipitados, observándose un cambio de color de verde claro a un 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 colocó entre dos cápsulas de porcelana, modificadas con algunos orificios, para la salida de los gases durante la combustión. La radiación microonda (2,45GHz) se realizó con un horno doméstico marca Premium, modelo PM7078 de 700W de potencia, cuyo voltaje de alimentación fue 120V / AC 60Hz. La potencia del microondas se ajustó en ~80% de su potencia máxima generando 560 W de potencia continua (Zhao y col., 2004).

La ignición ocurre en promedio a los 40 segundos de iniciada la radiación. La combustión se mantiene entre 2-3 segundos, generándose de manera violenta llamas y gran cantidad de gases; posteriormente, se forman pulsos de plasma (azul, violeta y blanco) debido a la ionización de los gases acumulados dentro de la cámara de porcelana, elevando aún más la temperatura por entre 5-7 segundos. El tiempo total de la radiación de la mezcla precursora fue de ~60 segundos para todos los casos. Finalmente, se obtuvo el óxido como un polvo muy fino de color grisáceo.

2.1.3 Estequiometría de los catalizadores (perovskitas)

Los distintos óxidos tipo perovskitas sintetizados del tipo $La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$) con glicina como combustible, se describen en la tabla 1.

TABLA 1
Catalizadores sintetizados, tipo de ignición y estequiometría.

Sólido (Perovskita)	Código	Ignición	Composición metálica (%)			
Serie 1. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$			La	Ca	Ni	Co
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$	La/Ca-1		70	30	0	100
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$	La/Ca-2		70	30	30	70
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	La/Ca-3	Microonda	70	30	50	50
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	La/Ca-4		70	30	70	30
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_3$	La/Ca-5		70	30	100	0

2.2 Caracterización Físicoquímica

En este trabajo se emplearon un equipo de espectroscopia infrarroja Frontier, Perkin Elmer, un difractómetro de polvo marca SIEMENS, modelo D5005, geometría Bragg Bretano theta/2theta, empleando radiación de cobre k alpha ($\lambda = 1,54184$), para las mediciones texturales (método del punto único por adsorción de N_2) fue empleado un QuantaSorb® Jr. Sorption system. QSIJR-2, 1986. Finalmente, el seguimiento de las reacciones de RSM y RCS- NO_x se realizó con 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

La figura 1 muestra los espectros infrarrojos de los óxidos mixtos tipo perovskitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0 - 0.7 - 0.5 - 0.3 - 0.0$), sintetizados por el método SCS, empleando glicina como combustible y por radiación microondas.

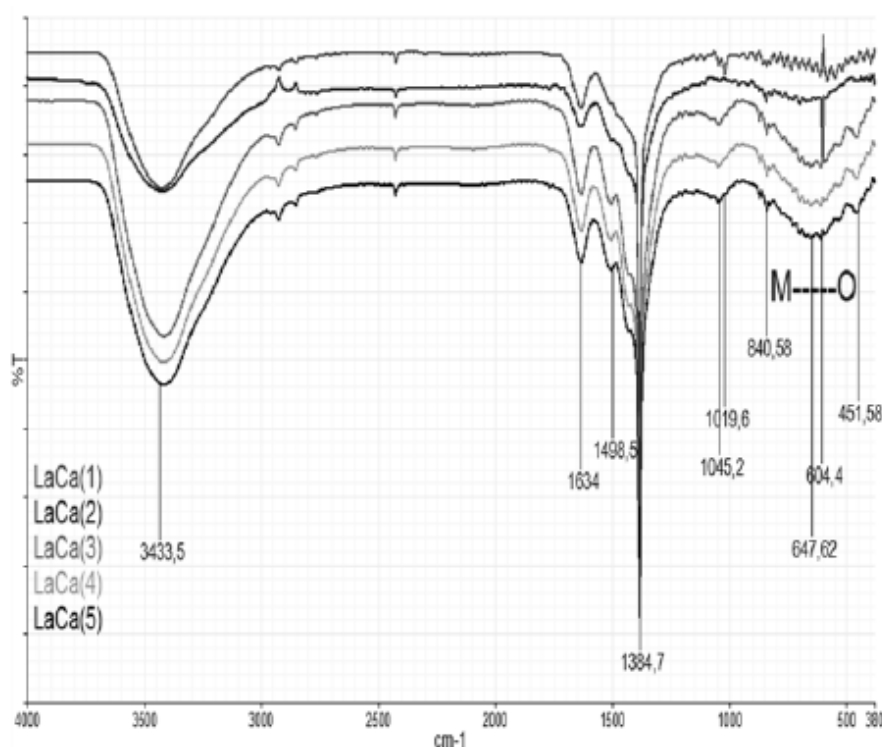


FIG. 1

Espectros FTIR de los óxidos mixtos tipo perovskitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0-0.7-0.5-0.3-0.0$) vía microondas.

La banda en $3433,5\text{cm}^{-1}$ se debe a vibraciones tipo estiramientos de tensión del grupo O-H, correspondiente a moléculas de agua coordinadas en las perovskitas (Anacona y col., 2013, Ramos y col., 2015). La señal en posición $1634,0\text{cm}^{-1}$ corresponde a la deformación asimétrica del ion carboxilato (COO^-) (Hernández y col., 2006). Un pico que se observa cerca de los $1498,5\text{cm}^{-1}$ está relacionada con vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) procedentes de la síntesis o carbonatos (CO_3^{2-}) absorbido de la atmósfera (Gao y col., 2012, Silva y col. 2015, Darroudia y col., 2016, Song y col. 2016).

La señal cercana a los $1384,7\text{cm}^{-1}$, corresponde con el modo de tensión simétrico de NO_2 (enlace N-O) relacionado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006). Los picos observados en $1045,2$ y $1019,6\text{cm}^{-1}$, son debido al modo de flexión en el plano del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, presentes en la mayoría de los precursores relacionado con hidróxido de amonio agregado durante el ajuste del pH (Gómez J., 2010). La señal que aparece en los $840,58\text{cm}^{-1}$ se debe a la vibración de flexión del enlace La-O (Neira y col., 2016).

Entre los 800 y 720cm^{-1} se observan varias bandas que corresponden a tensiones simétricas (m) en el plano M-O, debido a las interacciones de los enlaces entre distintos elementos y el oxígeno. A unos $673,1\text{cm}^{-1}$ se debe a estiramientos del enlace Ni-O (Liu y col., 2013) o a vibraciones de flexión de La-O (Hussain y col., 2015). La señal en $647,62\text{cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008) o interacciones del enlace Ni-O (Liu y col., 2013). Un pico ancho y de moderada intensidad en $604,4\text{cm}^{-1}$ se debe a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008) que puede solaparse con la vibración de enlace Ni-O (Montes de Oca y col., 2010). La señal en $558,17\text{cm}^{-1}$ es debido al estiramiento del enlace Ca-O (Feyzi y col., 2015), característico de esta serie de catalizadores donde se encuentra presente el calcio. La señal en $451,58\text{cm}^{-1}$ es producto de vibraciones del enlace Ni-Co (Gao y col., 2012). En la tabla 2 se muestra la asignación de bandas de los espectros infrarrojos obtenidos.

TABLA 2
Asignación de bandas del espectro FTIR de los óxidos sintetizados
tipo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$).

v (Ref.)	v (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3440	3433,5	O–H	Estiramientos de Tensión (ancha) OH
1650-30	1634,0	COO–M	Deformación asimétrica del carboxilato
1470-40	1498,5	N–O/O–C–O	Vibración de estiramiento asimétrico de $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (atmosférico)
1384	1384,7	N–O	Tensión simétrica de NO
1040	1045,2	C–O	Flexión en el plano de CO
1025	1019,6	C–H	Flexiones fuera del plano del enlace C–H
843	840,58	La–O	Vibración de flexión del enlace La–O
	800-720	M–O	Tensión simétrica (<i>m</i>) en el plano MO
660	673,1	Ni–O/La–O	Vibración de estiramiento asimétrico Ni–O o vibraciones de flexión de La–O
640	647,62	Ni–O/Co–O	Vibración de enlace Co–O solapada con el estiramiento del enlace Ni–O
600-590	604,4	Co–O/Ni–O	Vibración de enlace Co–O o vibración de enlace Ni–O
554	558,17	Ca–O	Estiramiento del enlace Ca–O
449	451,58	Ni–Co/Ni–O	Vibración de Flexión (<i>m</i>) del enlace Ni–Co–H o vibración Ni–O

3.2 Difracción de Rayos-X, DRX

La figura 2 muestra los patrones de difracción de los óxidos tipo perovskitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0$). 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.

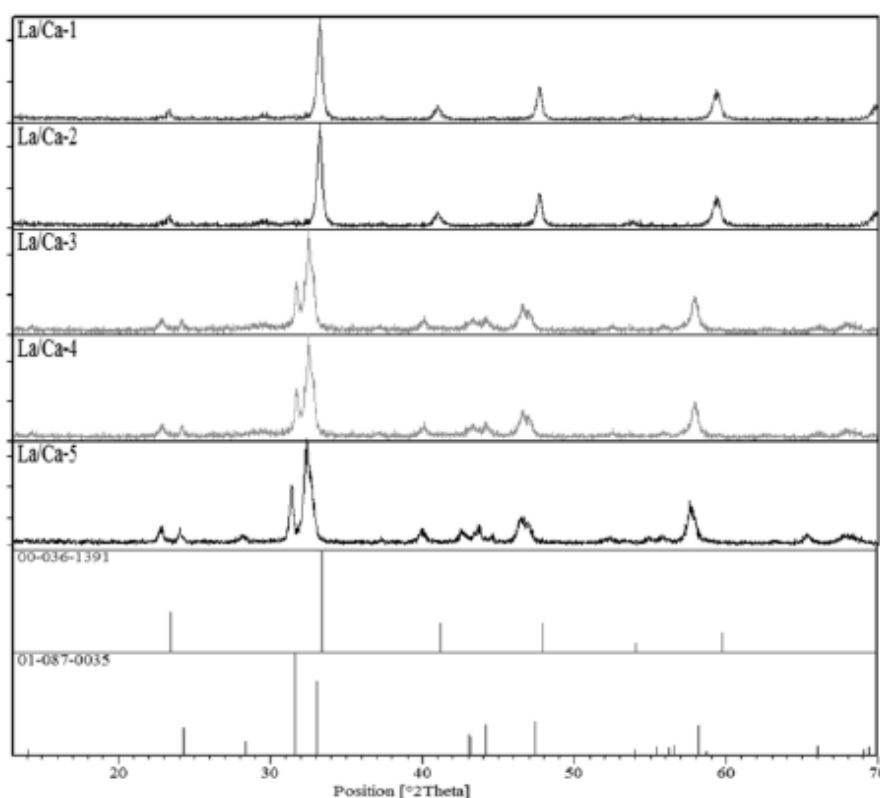


FIG. 2

Identificación de las fases presentes en las perovskitas tipo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0-0.7-0.5-0.3-0.0$). Fichas 00-036-1391 ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$) y 01-087-0035 ($\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$) de la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

La fase que predomina en la serie de catalizadores de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0-0.7-0.5-0.3-0.0$) es una perovskita (cúbica) del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ identificada por comparación con la ficha 00-036-1391. También, se identificó una segunda fase (minoritaria) que corresponde a un óxido mixto $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$, identificada por comparación con la ficha 01-087-0035. La presencia de esta fase minoritaria se favorece con el aumento de la concentración de níquel en los catalizadores preparados.

Un calentamiento a temperaturas elevadas puede romper la estructura de la perovskita, lo cual genera la formación de fases metálicas llamadas Ruddlesden-Popper que tienden a formar perovskitas con estructura en capas del tipo $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (Savinskaya y col., 2007).

La fase secundaria identificada (ficha 01-087-0035), sugiere una estructura de perovskita en capas, $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, donde $n=1$, es decir del tipo A_2BO_4 . Este tipo de material se genera como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas (Askeland y col., 2004). La formación de vacancias del ion oxígeno causa cambios en ABO_3 , y conduce a una transición de la fase estructural que implica el reordenamiento de las vacantes de oxígeno y lleva a la formación de la perovskita en capas A_2BO_4 .

Posteriormente, se determinó el tamaño promedio del dominio cristalino en todos los catalizadores, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 01) (Langford y col., 1978).

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

Ec. (01)

$Kw = \text{constante de Scherrer (0,9)}$,

$\lambda = \text{longitud de onda (1,5406 \AA)}$

$FWHM = \text{ancho a la altura media del pico de difracción}$

$\vartheta = \text{posición del pico de difracción}/2$

Ahora es posible relacionar 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 del cristal (β). Para realizar este cálculo se seleccionaron los picos de mayor intensidad de la fase dominante presente en los óxidos obtenidos (ver figura 3 y tabla 3).

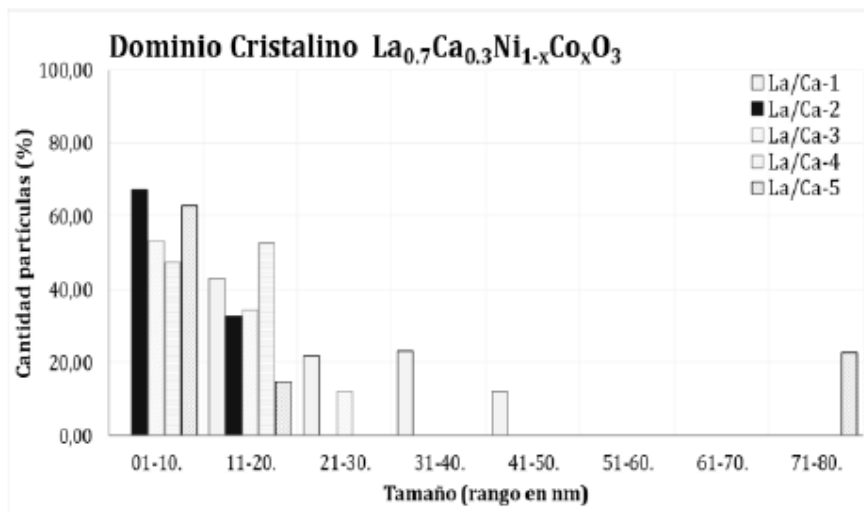


FIG. 5

Distribución del tamaño del dominio cristalino de las perovskitas tipo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, calculados a partir de la ecuación de Scherrer, en la fase mayoritaria.

TABLA 3

Tamaño promedio de los dominios cristalinos en las perovskitas tipo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

2θ (THETA)	La/Ca-1		La/Ca-2		La/Ca-3		La/Ca-4		La/Ca-5	
	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles
23,31	24,80	2,48	14,20	2,70	13,09	2,44	12,50	3,56	11,86	7,53
33,28	19,00	39,01	12,71	33,21	3,91	37,42	2,10	36,54	3,47	35,13
41,03	40,97	12,25	13,33	7,40	4,19	7,42	17,40	15,96	6,23	18,14
47,64	25,99	19,34	8,74	14,60	20,62	12,29	6,50	17,89	78,26	12,68
53,72	39,53	22,92	14,62	19,47	7,87	17,28	8,30	22,82	3,89	13,52
59,49	15,66	4,07	5,06	21,40	5,84	21,16	13,30	3,23	10,82	11,99
X=	27,66	99,97	11,44	98,78	9,26	98,01	10,02	100,00	19,09	98,99

Todos los sólidos poseen tamaños de dominio cristalino por debajo de los 100nm, lo que indica la presencia de partículas a escala nanométrica.

La perovskita en ausencia de Co, presenta el mayor tamaño cristalino, posiblemente debido a que la sustitución de Ni por Co en la estructura le confiere a estos sólidos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización de las partículas, lo que conllevaría a la formación de cristales más grandes.

3.3 Área superficial por punto único

La ecuación BET permitió realizar las medidas de área superficial por el método de punto único (Ec. 02 y 03) y 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 en m^2/g

St = área superficial por m^2

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

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 medidos por el QuantaSorb® Jr. Sorption system.QSJR-2)

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

V_c = volumen de calibración

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

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

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 Área superficial específica por adsorción de N_2 para cada una de las perovskitas tipo $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, se muestra en la tabla 4.

TABLA 4
Medidas de área superficial específica por punto único.

Código	Fórmula Química	Área Sup. Específica (m^2/g)
Serie 1. LaCa		
LaCa-1	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CoO}_3$	5,1
LaCa-2	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	7,3
LaCa-3	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	N/D
LaCa-4	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_3$	N/D
LaCa-5	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{NiO}_3$	6,5

Se observan valores muy pequeños, incluso en algunos óxidos no se ha podido determinar el valor del área superficial específica, posiblemente debido a tamaños de partículas por debajo del límite de detección del equipo utilizado para estas medidas (QuantaSorb® Jr. Sorption system.QSJR-2) y además, a su baja

sensibilidad respecto a estos materiales. Aquellos sólidos que presentaron valores medibles muy bajos, probablemente presenten tamaño de partículas muy pequeño, ratificado al observar los dominios cristalinos calculados por la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de difracción, que indican tamaños a escala nanométrica.

3.4 Test Catalítico

3.4.1 Test Catalítico 1. Reformado seco de metano

3.4.1.1 Factor de respuesta del TCD

El factor de respuesta del detector de conductividad térmica, TCD, se determinó usando argón (Ar) como gas de arrastre, en un flujo de 30mL/min, a través del sistema de columnas en el cromatógrafo de gases (CGases).

El horno del cromatógrafo de gases operó en condiciones isotérmicas (150°C). Este detector posee un factor de respuesta distinto para cada compuesto (tabla 5).

TABLA 5
Factor de Respuesta del detector de conductividad térmica respecto al CO.

Compuesto	Respuesta del TCD respecto al CO
CH ₄	3,76
CO ₂	1,26
H ₂	8,29
CO	1

3.4.1.2 Condiciones de pretratamiento

Los óxidos se pretrataron con un flujo constante de H₂ de 30mL/min, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta los 700°C. Al alcanzar esta temperatura, se mantuvo el calentamiento por 15 minutos.

3.4.1.3 Condiciones del sistema de reacción

Se emplearon 30mg de cada sólido y se probaron como catalizadores en la reacción de reformado de metano. Se trabajó a una temperatura de 700°C. La relación molar de CH₄/CO₂ en la alimentación fue de 1, con un flujo volumétrico total de 40mL, para una velocidad espacial por hora de gas de 1,0x10⁵mL/h*g.

3.4.1.4 Resultados del Test Catalítico 1

Las pruebas catalíticas de las perovskitas de La_{0.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Co_xO₃ (x = 1.0- 0.7- 0.5- 0.3- 0.0), muestran que probablemente existe un efecto sinérgico entre el cobalto y el níquel, que favorece la actividad y selectividad de la reacción de RSM hacia la formación de *syngas*, es decir, cuando ambos metales están presentes en la estructura de la perovskita se favorece la conversión de metano (figura 4).

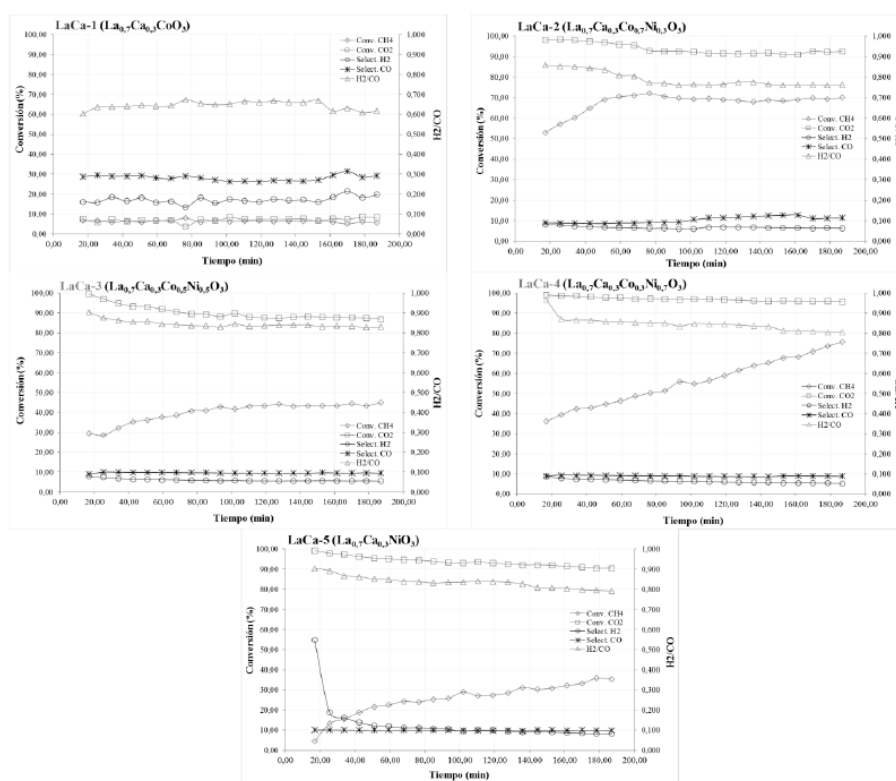
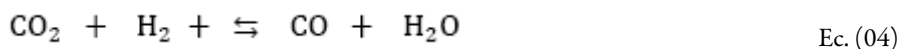


FIG. 4

% Conversión (CH_4 , CO_2), % Selectividad (H_2 , CO) y relación molar H_2/CO en función del tiempo, sobre los catalizadores de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0-0.7-0.5-0.3-0.0$) a 700°C .

En los catalizadores La/Ca-2, La/Ca-3 y La/Ca-4 se observa un aumento progresivo de la conversión de metano y dióxido de carbono, llegando a valores que oscilan entre el 35-75% y el 85-100% respectivamente (ver figura 4); la estabilidad de estos sistemas catalíticos en la conversión del metano es debido principalmente a las especies formadas de Ni, las cuales generan los sitios activos en el catalizador manteniéndose la conversión del hidrocarburo. El catalizador La/Ca-1 tiene poca conversión de metano y CO_2 , lo que indica un envenenamiento del sólido por coque, quien obstruye los sitios activos.

La mayor conversión de dióxido de carbono, CO_2 , revela la presencia de reacciones secundarias como la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua, aumentando la selectividad hacia la formación de CO ; esta reacción ocurre con un consumo adicional de parte del hidrógeno que se produce, bien sea del reformado seco o por el craqueo del hidrocarburo (Ec. 04),



La relación del gas de síntesis (H_2/CO), es menor a 1 en todos los catalizadores de esta serie $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, debido a la presencia de la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua, que provoca un aumento en la cantidad de CO generado y una disminución del H_2 producido (Ec. 04).

Los catalizadores más estables durante la reacción son La/Ca-2 y La/Ca-3. La estabilidad se relaciona con los sitios de difícil reducción de Ni que tienen fuertes interacciones con la estructura (altas temperaturas) (Sierra y col., 2006, García y col., 2010).

La perovskita La/Ca-4 exhibe la mayor actividad catalítica respecto del resto de sólidos de la serie $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (ver figura 4); la desactivación en general es menos rápida que en los demás sólidos, debido a una relación “ideal” entre los metales de transición (Ni y Co), a la temperatura de reacción.

La actividad de los catalizadores con ambos metales de transición en su estructura es mayor, en comparación con los catalizadores con sólo níquel o cobalto, esto puede deberse a varios factores como: 1) el menor tamaño de partícula y posiblemente mayor área superficial, aumentando el tiempo de contacto catalizador-gases, 2) una mejor distribución de la fase activa, lo que conlleva a una superficie activa más expuesta a los gases de reacción.

La selectividad porcentual a gas de síntesis obtenido en los catalizadores $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ presentan valores que no superan el 20% excepto el sólido La/Ca-1 con casi 45% de selectividad, aunque su conversión de metano fue muy baja ($\sim 8.0\%$); esta selectividad baja en todos los catalizadores puede deberse a la presencia de las reacciones secundarias durante el ciclo catalítico.

3.4.2 Test Catalítico 2. Reducción catalítica NO_x

Inicialmente 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 tomaron en consideración las siguientes reacciones (Ec. 05, 06, 07, 08):



3.4.2.1 Factor de respuesta del TCD

El factor de respuesta del detector de conductividad térmica, TCD, se determinó usando argón (Ar) como gas de arrastre, en un flujo de 30mL/min, a través del sistema de columnas en el cromatógrafo de gases (CGases), ver tabla 5.

3.4.2.2 Condiciones de pretratamiento

Se colocaron 0,150mg de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U y se procedió a realizar el pretratamiento del sólido pasando aire a razón de 30mL/min desde temperatura ambiente hasta 500°C, donde permaneció durante 1 hora (23mL/min de N_2 y 7mL/min de O_2).

3.4.2.3 Condiciones del sistema de reacción

Posteriormente se dejó pasar la mezcla de reacción compuesta por CH_4 , NO_x , O_2 al 5% y helio (para balancear el flujo total), en un flujo total de 50mL/min, a través del lecho catalítico. El catalizador fue sometido a una rampa de calentamiento desde una temperatura fija de reacción (500°C), donde permaneció unas dos (2) horas.

3.4.2.4 Resultados del Test Catalítico

Las pruebas catalíticas de las perovskitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0-0.7-0.5-0.3-0.0$), indican que la sustitución parcial del cobalto por el níquel, en estas perovskitas, tiene muy poca influencia en la actividad y selectividad de la reducción catalítica selectiva de los NO_x (ver figura 5).

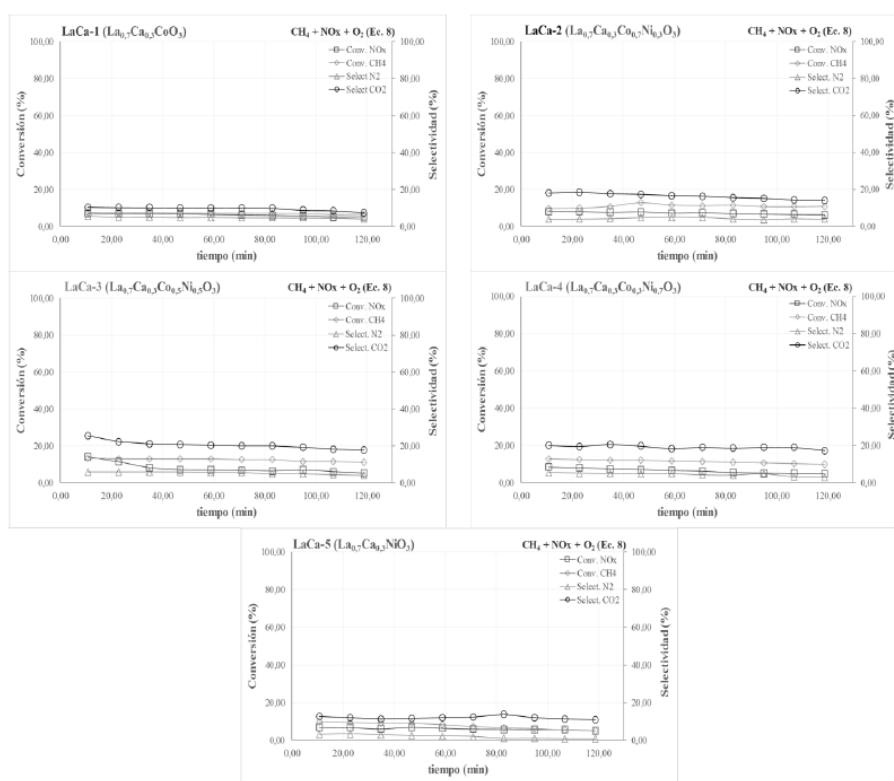


FIG. 5

% Conversión de NO_x , CH_4 y % Selectividad hacia N_2 y CO_2 para los catalizadores de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0-0.7-0.5-0.3-0.0$) a 500°C .

Todos los catalizadores muestran una muy pobre reactividad hacia los productos de reacción (N_2 y CO_2); es probable que exista una competencia por los sitios metálicos entre el metano y el NO_x , causando una disminución de dichos sitios activos y, por tanto, una caída en las conversiones finales. La muy baja concentración de N_2 entre los productos obtenidos, parece demostrar que la adsorción del NO_x en estos catalizadores es de manera irreversible, envenenando el sólido, bloqueando los sitios activos y evitando la formación de CO_2 y N_2 .

El catalizador con mayor conversión de NO_x y CH_4 fue el LaCa-3 con un 7,93% y un 12,43% respectivamente. Se observa un pequeño aumento en estas conversiones con la presencia de ambos metales de transición (níquel y cobalto) en comparación los las perovskitas monometálicas.

4 CONCLUSIONES

Se sintetizaron perovskitas a través del método combustión en solución SCS asistida por microondas utilizando como combustible glicina; esta síntesis permite obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y económica. A partir de este método se favorece la formación de la fase perovskita, a pesar de la presencia de una segunda fase del tipo A_2BO_4 (perovskita doble deficiente de BO), debido a las altas temperaturas durante la síntesis.

La espectroscopia infrarroja (FTIR) mostró la presencia de múltiples bandas características de interacciones M-O, a baja longitud de onda (entre 800 y 400 cm^{-1}), solapadas unas con otras. La difracción de rayos X estimó el tamaño promedio de los dominios cristalinos, observándose valores por debajo de los 20nm para todos los sólidos sintetizados. El análisis textural demostró que los sólidos preparados por el método SCS, presentan valores muy bajos de área superficial ($<10\text{m}^2/\text{g}$), típico de este tipo de materiales, debido a la presencia de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros.

En la reacción RSM, la sustitución parcial de Ni por Co en la estructura de los catalizadores, les confiere a estos sólidos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización en condiciones de reacción. La perovskita más eficiente en cuanto a conversión promedio de metano fue LaCa-2 con 67,52%. La conversión de CO_2 es favorecida respecto de la de metano en todos los catalizadores, debido a la presencia de reacciones colaterales como la reacción inversa de desplazamiento de vapor de agua. Además, todas las relaciones molares (H_2/CO) muestran valores por debajo de la unidad, indicando que ocurre simultáneamente con la RSM, la reacción inversa de desplazamiento de agua, que provoca un aumento en la cantidad de CO y por consiguiente una disminución de la relación H_2/CO final del gas de síntesis.

En la reacción RCS- NO_x , la sustitución parcial del cobalto por níquel, tiene muy poca influencia en la actividad y selectividad de la reacción. Estos catalizadores muestran una muy baja reactividad hacia los productos de reacción (N_2 y CO_2), indicando que existe una competencia por los sitios metálicos entre el metano y el NO_x , causando una disminución de dichos sitios activos y, por tanto, una caída en las conversiones finales. Las conversiones de NO_x tienden a aumentar levemente a medida que se incrementa la fracción de níquel presente en los catalizadores, debido a una fuerte interacción del Ni con la estructura de la perovskita, favoreciendo la actividad catalítica hacia la adsorción y disociación del NO_x .

En función de los sistemas catalíticos estudiados, el RSM y la RCS- NO_x , el catalizador con mejor performance fue el sólido LaCa-2 con 67,52 % y 10,97% respectivamente.

REFERENCIAS

- Anacona O, García D, Kiminami R, Raigoza C, 2013, Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 33(1), pp. 108-115.
- Askeland D, Phulé P, 2004, Ciencia e ingeniería de los materiales, Thomson, México, pp. 131.
- Armor J, 1999, The multiple roles for catalysis in the production of H_2 , Applied Catalysis A: General, Vol. 176, pp. 159-176.
- 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.

- Economides M, Wood D, 2009, The state of natural gas, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 1, pp. 1-13.
- Edwards JH, Maitra AM, 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.
- Feyzi M, Shahbazi E, 2015, Catalytic performance and characterization of Cs–Ca/SiO₂–TiO₂ nanocatalysts for biodiesel production, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 404, pp. 131-138.
- Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela. Número 39,716, 19 de Julio 2011.
- García E, Rondón J, Belandria L, Meléndez H, Lugo C, Imbert F, 2010, Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 31(2), pp. 77-82.
- 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.
- Gómez J, 2010, Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO₃ soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna, Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, 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.
- 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, La(OH)₃:Eu³⁺ and La₂O₃:Eu³⁺ 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 Fisorción 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, *Electrochemical Acta*, Vol. 114, pp. 42-47.
- Maisuls SE, 2000, Multiphase catalysts for selective reduction of NO_x with hydrocarbons, Trabajo de Tesis Doctoral, Universidad de Twente, Holanda.
- Montes de Oca J, Chuquisengo Ll, 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 La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ 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.
- Peña M, Fiero J, 2001, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chemical Reviews*, Vol. 101, pp. 1981-2017.
- Pérez M, Lugo C, Quintero M, Pérez P, Villarroel M, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2015, Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ preparados vía combustión en solución (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 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 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 Brönsted 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 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, NO_x Decomposition and Reduction by Methane over La_2O_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, pp. 815-816.

