

REFORMADO EN SECO DEL METANO SOBRE CATALIZADORES $\text{Ni}/\text{BaTi}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-d}$

Verónica García¹, Maria Teresa Caldes², Olivier Joubert² & Jorge Andrés Moreno¹

¹ Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

² Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR France.

jamoreno@matematicas.udea.edu.co

Recibido para evaluación: 27 de Agosto de 2008
Aceptación: 5 de Diciembre de 2008
Entrega de versión final: 17 de Diciembre de 2008

Resumen

El efecto del soporte en la estabilidad catalítica de catalizadores de Ni en la reacción de reformado del metano con dióxido de carbono fue estudiado empleando como soportes perovskitas tipo $\text{BaTi}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-d}$, reconocidos por sus propiedades de conducción iónica y electrónica. Los resultados de la investigación indican que hay una estrecha relación entre la actividad catalítica y la reducibilidad del soporte.

Palabras Clave: Perovskita, Reformado seco del metano, Soporte, Coque.

Abstract

The effect of the support on the catalytic performance of Ni catalysts in carbon dioxide reforming of methane was studied using perovskite-based supports $\text{BaTi}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-d}$, known by their ionic and electronic conductivity properties. The results of the investigation showed that there is a close relationship between the catalytic activity and the reducibility of the support.

Keywords: Perovskite, Carbon dioxide reforming of methane, Support, Coke.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al incremento de la demanda mundial de energía, la investigación en este campo se orienta hacia el uso más eficiente de los recursos energéticos disponibles, a través de diferentes tecnologías. La reacción de reformado de metano con dióxido de carbono ha llamado la atención en este sentido, no solo por razones medioambientales, sino también porque el gas de síntesis que se obtiene presenta una relación H_2/CO igual a uno, útil en la síntesis de hidrocarburos de cadena larga a través del proceso Fischer-Tropsch. El catalizador más comúnmente utilizado en esta reacción es níquel metálico disperso en una matriz cerámica denominada soporte. Como la descomposición del CH_4 es catalizada por el níquel, un depósito carbonoso puede formarse sobre el metal provocando con el tiempo la desactivación completa del catalizador. Con el propósito de evitar el problema de la deposición de carbono, diferentes vías han sido exploradas en la literatura científica: (1) control de la dispersión de la fase metálica, (2) modificación de la basicidad del soporte y (3) utilización de soportes que presentan un buen nivel de conductividad iónica (O^{2-}) y/o electrónica. Así, estudios recientes han mostrado que la presencia de vacantes de oxígeno en el soporte, asociada a un cierto nivel de conductividad de iones O^{2-} y/o electrones, favorece la oxidación del coque evitando la desactivación del catalizador. En este sentido, diferentes electrólitos sólidos y conductores mixtos han sido estudiados como soportes del níquel en reacciones de reformado del metano (Urasaki et al., 2005, Salazar et al., 2006, Hamakawa et al., 2006).

En este trabajo se evaluaron como soportes catalíticos del níquel, perovskitas tipo $BaTi_{1-x}In_xO_{3-d}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) las cuales han sido estudiadas como electrólitos en pilas de combustible (Delahaye, 2006). El nivel de conductividad iónica de estas fases ($10^{-2} S.cm^{-1}$ a $700^\circ C$ para un amplio dominio de composición) indica una buena difusión de los iones O^{2-} en el soporte, lo cual es fundamental para la oxidación del coque formado en la interfase Ni-soporte. Además, el carácter básico de estas fases puede favorecer la quimisorción del CO_2 , facilitando así la oxidación de los depósitos de carbono producidos del craqueo del metano. Específicamente fueron estudiados como soportes catalíticos las fases $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}$ (BIT0.2) y $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT0.7), las cuales presentan un nivel de conductividad iónica similar (ver Tabla 1) pero una proporción de vacantes de oxígeno diferente. Adicionalmente, se estudiaron

materiales en los cuales la sustitución del Ti^{4+} por el Fe^{3+} indujo la conductividad electrónica necesaria para la optimización del fenómeno de auto-decoquización (Hamakawa et al., 2006), por lo cual también se evaluaron como soportes las fases $BaTi_{0.4}In_{0.3}Fe_{0.3}O_{3-d}$ y $Ba_{0.7}La_{0.3}Ti_{0.3}In_{0.1}Fe_{0.6}O_{3-d}$. La perovskita $BaTiO_3$ estudiada ampliamente como soporte catalítico de Ni (Xiancai et al., 2005) ha sido utilizada como referencia.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de los soportes y catalizadores

Los soportes estudiados fueron sintetizados por reacción en estado sólido utilizando como precursores In_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , La_2O_3 y $BaCO_3$. Estos reactivos previamente secados a $150^\circ C$, fueron pesados en las proporciones estequiométricas deseadas y después fueron mezclados en un mortero con acetona. La síntesis de estas fases se hace en un horno a una temperatura superior a $1200^\circ C$. Además, un recocido a $1350^\circ C$ por 24 horas y la elaboración de pastillas son necesarios para compactar el sólido y facilitar la difusión de los iones. Seguido a estos tratamientos térmicos, las pastillas son molidas en un molino planetario durante 2 horas a 500 rpm con el propósito de disminuir el tamaño de las partículas. Este procedimiento ha sido optimizado en trabajos anteriores ((Delahaye, 2006). Finalmente los sólidos fueron tamizados a través de una malla de 100 μm . Los catalizadores fueron preparados por impregnación utilizando una solución de nitrato de níquel, secados a temperatura ambiente y calcinados a $750^\circ C$ por 3 horas. La cantidad nominal de Ni fue 5% en peso.

2.2. Caracterización de los soportes y catalizadores

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados usando las técnicas: XRD, TEM, área superficial (BET), TGA/MS, TPR y espectroscopía de impedancia. Para el análisis de difracción de rayos X de los soportes y catalizadores, se utilizó un difractómetro Bruker D8 empleando la radiación $K\alpha$ del Cu. Las medidas de conductividad eléctrica de los soportes fueron realizadas por el método de espectroscopía de impedancia usando pastillas con un grado de compactación $\sim 90\%$. El sistema de medidas consiste en un horno con temperatura programable, de un soporte de muestras en configuración de dos puntos y un analizador de frecuencias del tipo M/s Solarton 1260 (Schlumberger, UK) trabajando en la gama de

frecuencias de 1Hz -2 MHz entre 300 °C - 800 °C en aire. Ambos lados de la pastilla fueron recubiertos con electrodos de oro. Microscopía electrónica de transmisión fue llevada a cabo en un microscopio Hitachi H9000NAR funcionando a 300 kV, equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X. El área superficial (BET) de los catalizadores fue medida utilizando un equipo ASAP Micromeritics 2010 por medio de la adsorción de N₂ a -196 °C. Antes de la medición, las muestras fueron desgasificadas a 200 °C por 5 horas. El contenido de coque de los catalizadores después de reacción fue determinado por análisis termogravimétrico en flujo de aire (TGA/MS), utilizando una termobalanza TA Instruments SDT Q600. Adicionalmente se utilizó un espectrómetro de masas en línea para el análisis del CO₂ a la salida del TGA. Se estudió la reducibilidad de los catalizadores por medio de reducción a temperatura programada (TPR) en una unidad de quimisorción Micromeritics AutoChem 2910 empleando 100 mg de muestra. Antes del TPR los sólidos fueron tratados en He a 400 °C por 30 min y para el análisis TPR se utilizó una mezcla 5%H₂/Ar. El consumo de H₂ fue analizado en línea utilizando un detector de conductividad térmica.

2.3. Actividad catalítica

La reacción de reformado del CH₄ con CO₂ fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica empleando una muestra de 100 mg de catalizador diluida en 200 mg de SiC para evitar el taponamiento

del reactor. Después de que el catalizador fue reducido in situ a 700 °C por 1 hora utilizando H₂ puro (40 mL·min⁻¹), se disminuyó la temperatura hasta 50 °C en atmósfera reductora y luego se subió en mezcla de reacción hasta 800 °C a 10 °C·min⁻¹ con una proporción CH₄/CO₂ igual a 1 (flujo total 100 mL·min⁻¹) y sin gas diluyente. La reacción se llevo a cabo durante 5 horas. Los gases de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa.

3. RESULTADOS

La selección de los soportes se basó en la diferente naturaleza eléctrica de una misma familia de compuestos. La Tabla 1 resume las características estructurales y eléctricas de los soportes y el área superficial de los catalizadores no reducidos. Todos los soportes tienen una estructura tipo perovskita. La sustitución del titanio por el hierro induce un aumento de la conductividad total (contribución electrónica). Por otro lado, puede observarse en la tabla 2 que no se encontraron diferencias importantes en las áreas superficiales de los catalizadores, aunque debe tomarse en cuenta el error introducido en la medición cuando se utiliza N₂ para esta clase de valores. Así mismo, estas bajas áreas superficiales son esperadas considerando la alta temperatura de sinterización a la que fueron sometidos los soportes. Los valores aquí presentados son comparables con los hallados para diferentes perovskitas (Civera et al., 2003, Lin et al., 1996).

Tabla 1. Características estructurales del soporte y área superficial de los catalizadores no reducidos.

Catalizador	Nomenclatura	Estructura del soporte	Conductividad ¹ del soporte a 700 °C (S.cm ⁻¹)	Área Sup. (m ² .g ⁻¹)
Ni/BaTiO ₃	Ni/BT	Perovskita P4mm	Conductor iónico 4.10-4	3.2
Ni/BaIn _{0.3} Ti _{0.7} O _{2.85}	Ni/BIT0.7	Perovskita Pm-3m	Conductor iónico 1.10-2	3.5
Ni/BaIn _{0.8} Ti _{0.2} O _{2.6}	Ni/BIT0.2	Perovskita Pm-3m	Conductor iónico 5.10-2	1.6
Ni/BaIn _{0.3} Ti _{0.4} Fe _{0.3} O _{2.7}	Ni/BITFe	Perovskita Pm-3m	Conductor mixto 2.10-1	3.3
Ni/Ba _{0.7} La _{0.3} In _{0.3} Ti _{0.1} Fe _{0.6} O _{2.7}	Ni/BITLaFe	Perovskita Pm-3m	Conductor mixto 3.0	3.1

3.1. Estabilidad redox de los catalizadores y de los soportes

Se realizaron análisis de TPR para estudiar la reducibilidad de los catalizadores y los soportes. La Fig. 1 muestra los perfiles de reducción de las muestras en función de la temperatura. Todos los catalizadores presentan un pico de reducción centrado aproximadamente en 500 °C, que corresponde principalmente a la reducción del óxido de níquel a níquel metálico. En el caso de los catalizadores Ni/BT, Ni/BIT0.7 y Ni/BIT0.2, el ligero consumo de hidrogeno entre 500°C y 600°C, que se observa igualmente en el

TPR de los soportes, puede atribuirse a la reducción parcial del Ti^{4+} a Ti^{3+} . Esta reducción que ha sido previamente reportada en la literatura para soportes tipo $BaTiO_3$ (Urasaki et al., 2005), es acompañada de liberación de oxígeno de la red y de la formación de vacantes de oxígeno. En el caso del catalizador Ni/BIT0.2 se observa además un tercer pico centrado alrededor de 750 °C, lo cual esta asociado al incremento en el contenido de In en el soporte. En el caso del TPR del soporte BIT0.2 se observa esta señal 800 °C, sugiriendo así que la presencia de Ni disminuye la temperatura de reducción de esta fase.

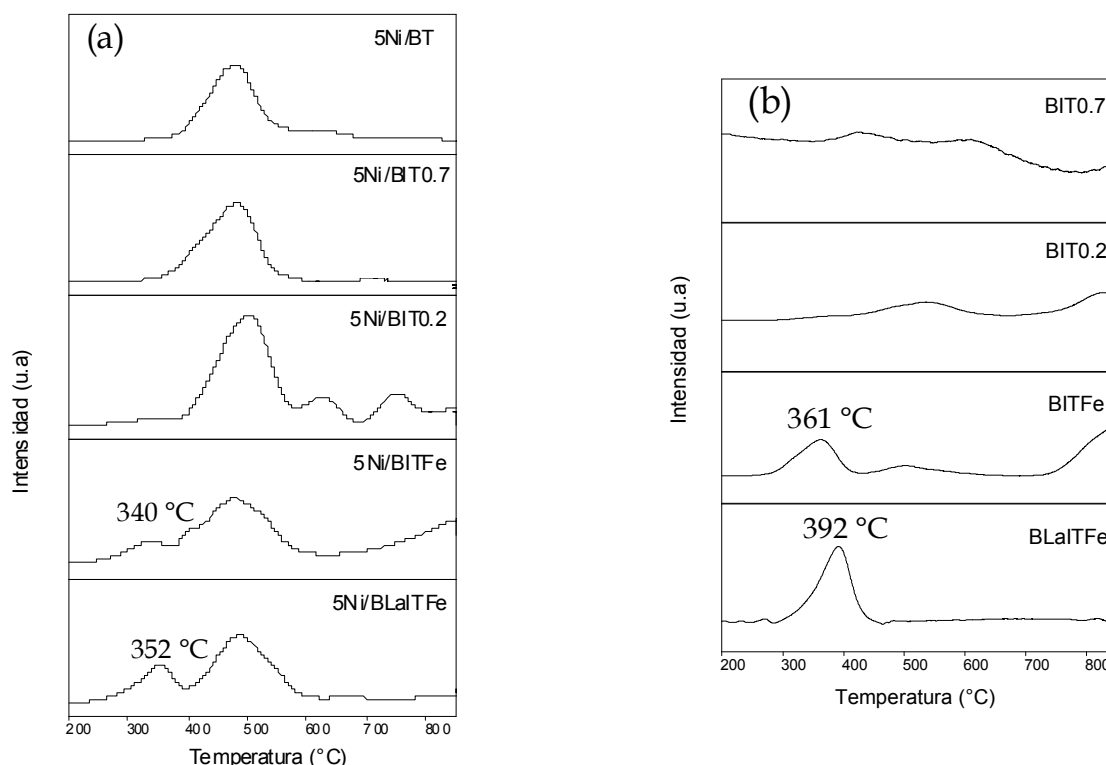


Figura 1. Perfiles TPR de (a) catalizadores y (b) soportes.

Los catalizadores Ni/BITFe y Ni/BITLaFe presentan una señal adicional entre 300 °C y 400 °C observada también en el TPR de los soportes. Esta señal puede ser adscrita a la reducción del Fe^{4+} en Fe^{3+} . En efecto, un análisis de los soportes por espectroscopía Mössbauer ha mostrado que en estas perovskitas el hierro presenta una valencia mixta, con una relación $Fe^{3+}/Fe^{4+} \approx 0.5$ (Moser et al., 2007). Asimismo puede observarse en la Figura 1, que los picos debidos a la reducción del soporte (por ejemplo, 361 °C para el BITFe y 392 °C para el BITLaFe) se desplazan a más baja temperatura en presencia del Ni (340 °C para Ni/BITFe y 352 °C para Ni/BITLaFe). Este resultado

sugiere que el Ni promueve la reducción de las perovskitas. Un fenómeno similar ha sido descrito en el caso de catalizadores de níquel soportados en diferentes perovskitas (Urasaki et al., 2005). Algunos autores asocian este comportamiento al efecto de migración del hidrógeno quimisorbido sobre el níquel metálico superficial (Li et al., 1995). La difracción de rayos X de los soportes después del análisis TPR reveló que la estructura de los soportes BT y BIT0.7 permanece prácticamente inalterada. Sin embargo en presencia de níquel, los difractogramas de los catalizadores Ni/BIT0.2, Ni/BITFe y Ni/BITLaFe, indican la presencia de una mezcla de fases. Estos

resultados sugieren que la sustitución del Ti por Fe en estas perovskitas aumenta la reducibilidad de los soportes. En el caso de los soportes sin hierro, la reducibilidad de las fases aumenta con el contenido de indio. En la Tabla 2 se presenta el consumo de H_2 , la temperatura en el máximo y el porcentaje de Ni reducido tomando como base 5% de Ni impregnado. En general hay concordancia entre el porcentaje de Ni nominal y el volumen de H_2 consumido, salvo en los casos donde el soporte se reduce fuertemente. Cuando se comparan

los perfiles de reducción de catalizadores y soportes puede inferirse que los soportes BT y BIT0.7 son los más estables a las condiciones de reducción del TPR, mientras que la fase BIT0.2 y las fases con hierro presentan un perfil un poco más irregular, indicando así que las fases más ricas en In y aquellas que contienen hierro son más inestables, ya que se reducen y/o descomponen durante el experimento. El orden aparente de estabilidad redox es: $BT > BIT0.7 > BIT0.2 > BITFe = BITLaFe$.

Tabla 2. Consumo de H_2 y porcentaje de níquel reducido durante el TPR.

Catalizador	T_{max} (C)	Consumo de H_2 (mL.g catal. ⁻¹)	% Ni reducido ¹
Ni/BT	484	22.3	101
Ni/BIT0.7	484	20.9	102
Ni/ BIT0.2	501	20.2	100
Ni/ BITFe	480	22.8	112
Ni/ BITLaFe	489	25.2	123

¹ Tomando como base el 5% de níquel nominal

3.2 Actividad catalítica de Ni/perovskitas

El efecto del soporte sobre la actividad catalítica del Ni en el reformado del CH_4 con CO_2 fue probado a 800 °C utilizando una relación CH_4/CO_2 igual a 1 y sin diluyente. La Figura 2 muestra las conversiones iniciales y finales de CO_2 para todos los catalizadores estudiados. Se observó la misma tendencia para el CH_4 . Las conversiones de CO_2 fueron mayores que las de CH_4 , y los productos presentan una selectividad superior hacia el CO. Estos resultados indican que también ocurre a las condiciones de reacción, la reacción inversa gas-agua. En la Figura. 2 se observa que la mayoría de los catalizadores presentan conversiones bajas comparadas con otros catalizadores reportados en la literatura, aunque debe resaltarse que la comparación resulta difícil puesto que las condiciones de reacción fueron diferentes (Batiot-Dupeyrat et al., 2005, Djaidja A. et al., 2006). De hecho, el único catalizador que presenta una actividad considerable es el Ni/BT, sin embargo después de 5 horas de reacción este se va desactivando, pasando de una conversión de CO_2 del 75% al 67%, mientras que el Ni/BIT0.7 va ganando actividad con el tiempo de reacción (de 19% pasa a 37%). Debe resaltarse que todos los experimentos fueron reproducibles y que para el resto de catalizadores la actividad permanece constante en el tiempo. Así mismo, cabe señalar que las conversiones aumentan a

medida que la estabilidad redox de los soportes es mayor.

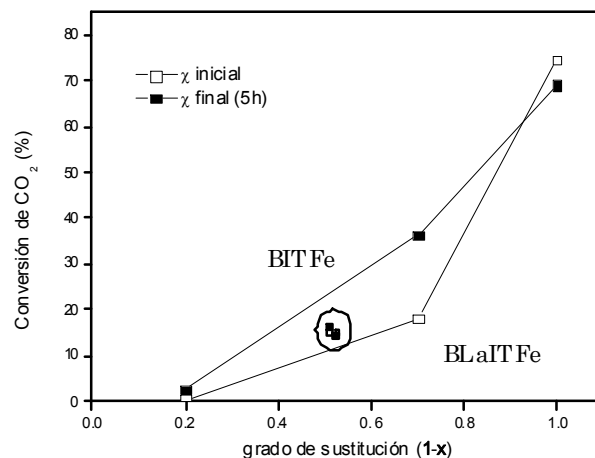


Figura 2. Conversión de CO_2 de los catalizadores Ni/ $BaTi_{1-x}In_xO_{3-d}$.

3.3 Caracterización estructural de soportes y catalizadores después de reacción

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de los soportes y de los catalizadores después de reacción. Solo en el caso del catalizador Ni/BT, el soporte conserva la estructura original después de reacción. En los otros catalizadores, el soporte se descompone

en una mezcla de fases que contiene: la perovskita inicial, algunos de sus óxidos simples constituyentes y óxidos binarios como el BaTiO_3 . En el caso del catalizador Ni/BIT0.7 la fase mayoritaria después de reacción sigue siendo la perovskita inicial, contrariamente a lo que se observa en los catalizadores Ni/BIT0.2 y en las fases con hierro.

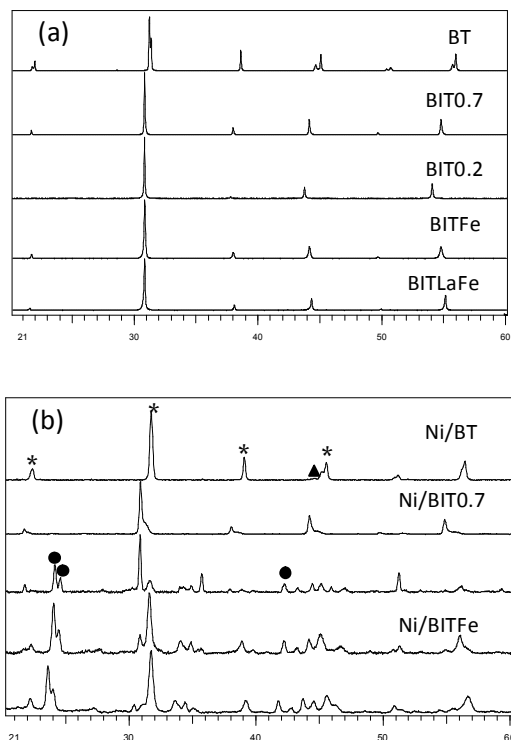


Figura 3. Difractogramas de (a) soportes antes de reacción, (b) catalizadores después de reacción (*) BaTiO_3 , (●) BaCO_3 , (▲) Ni.

La descomposición de los soportes podría ser el origen de la baja actividad que presentan estos catalizadores. En efecto, se ha reportado en la literatura que algunos catalizadores de Ni y Rh soportados en óxidos reducibles exhiben actividades bajas en diferentes reacciones del metano, ya que la formación de óxidos producidos por la reducción del soporte migran sobre la superficie metálica expuesta disminuyendo el número de sitios activos (Li et al., 1995, Ruckenstein et al., 1999, Bonn et al., 2004).

3.4 Formación de coque sobre los catalizadores

Debido a que las conversiones de los catalizadores Ni/BIT0.2, Ni/BITFe y Ni/BITLaFe son muy bajas y que su actividad no aumenta con el tiempo (Figura 2), se

decidió limitar el estudio a los catalizadores Ni/BT y Ni/BIT0.7, los cuales además, presentan un comportamiento opuesto en cuanto a estabilidad catalítica. Como la deposición de coque es la principal causa de desactivación, la cantidad de coque formada después de reacción para estos dos catalizadores fue determinada por TGA. Los resultados para el Ni/BT son mostrados en la Figura 4. Inicialmente se observa un aumento de peso de 0.2%, el cual corresponde a la oxidación del Ni metálico presente en la muestra. A partir de 400 °C se aprecian dos pérdidas de peso, la más importante entre 400 y 600 °C y otra menos significativa entre 700-900 °C, atribuidas ambas a la oxidación de coque (corroborado por espectrometría de masas –señal $m/e=44$). La pérdida de masa total es de 0.53%. El TGA del catalizador Ni/BIT0.7 después de 18 horas reacción solo presenta un 0.2% de coque.

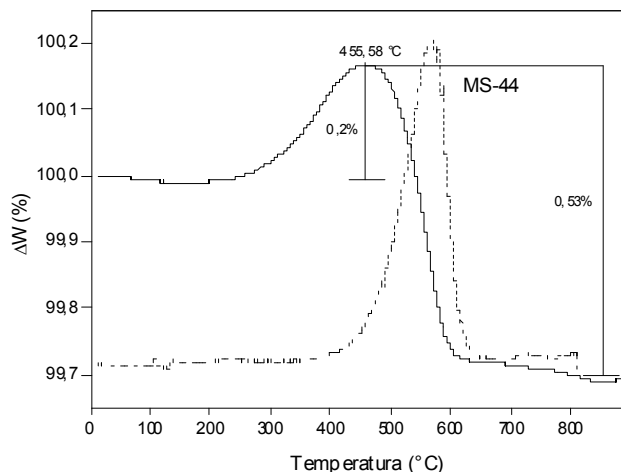


Figura 4. Análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas, después de 5 horas de reacción del Ni/BT.

Así mismo, con el propósito de comprender la diferencia de actividad catalítica entre el Ni/BT y Ni/BIT0.7, se hizo el análisis de la microestructura de ambos catalizadores después de reacción, utilizando microscopía electrónica de transmisión.

3.5 Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías TEM de los catalizadores Ni/BT y Ni/BIT0.7 después de 5 horas de reacción son mostradas en la Figura 5. En ambos catalizadores se observaron partículas esféricas de níquel (confirmado por EDX) en la superficie del soporte (ver Figura 5a y 5c). Sin embargo el tamaño de dichas partículas es mayor en el catalizador Ni/BT. A partir de 100 medidas

se encontró que las partículas de níquel en la muestra Ni/BT tienen un diámetro promedio de 110 nm y de 39 nm para el Ni/BIT0.7. Esta diferencia en el tamaño de partícula está de acuerdo con el hecho de que el catalizador Ni/BT es menos estable, ya que la presencia de partículas metálicas de gran tamaño favorece la formación de coque y de la desactivación del catalizador (Urasaki et al., 2005). La micrografía TEM Figura 5d confirma la presencia de depósitos carbonosos específicamente de filamentos de carbono. No obstante no puede descartarse la presencia de otros agregados carbonosos, ya que en el TGA se observaron dos pérdidas de masa correspondientes a la oxidación del coque. Por otro lado, mientras que en el catalizador Ni/BT, la mayoría de los cristales de BaTiO_3 presentan partículas de Ni superficiales, en el caso del catalizador Ni/BIT0.7 se observa una menor densidad de partículas de Ni en la superficie. Por análisis EDX de cristales con alta y baja concentración de partículas de níquel en la superficie del Ni/BIT0.7, se encontraron dos tipos de composiciones; una con composición BIT0.7 y otra deficiente en In, es decir, con una relación Ba/In inferior a la encontrada en el soporte BIT0.7 (Figura 5a y 5b.). Estos resultados indican que el número de sitios activos superficiales y la dispersión del Ni es diferente en los dos catalizadores, y que en el caso del catalizador Ni/BIT0.7 la interacción del NiO con el soporte es mayor, lo cual dificulta la migración del Ni en superficie.

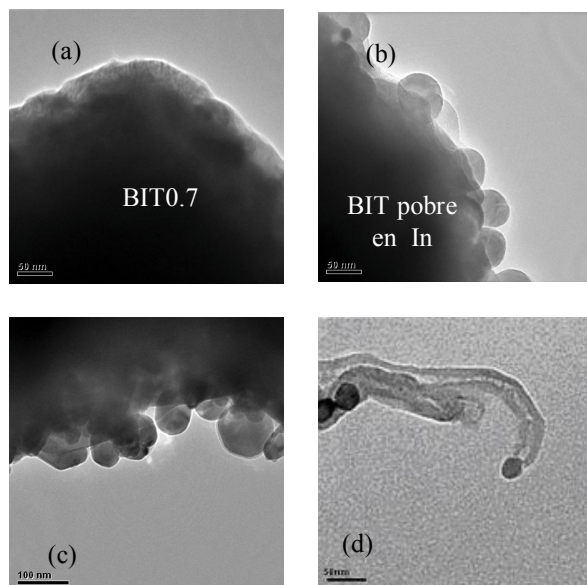


Figura 5. Micrografías TEM de (a) Ni/BIT0.7, (b) Ni/BIT0.7 zona BIT pobre en In (c) Ni/BT, (d) depósitos de coque sobre Ni/BT.

4. DISCUSIÓN

En esta investigación se evaluaron como soportes del Ni, diferentes electrolitos sólidos (BT, BIT0.7 y BIT0.2) y conductores mixtos (BITFe y BITLaFe). Sin embargo bajo las condiciones de reacción utilizadas, la mayoría de los soportes considerados se reducen y/o descomponen, lo cual impidió el estudio de la relación conductividad-formación de coque. Solo los soportes BT y BIT0.7 presentan la estabilidad redox necesaria al estudio de esta correlación. El TGA de los catalizadores Ni/BT y Ni/BIT0.7 después de reacción, así como los resultados de TEM muestran que la deposición de coque es mucho más importante para el catalizador Ni/BT. En efecto, la fase $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT0.7) tiene más vacantes de oxígeno y una conductividad iónica mayor ($\sigma_{700} = 1.10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) que la perovskita BaTiO_3 ($\sigma_{700} = 4.10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). En consecuencia, en el caso del soporte BIT0.7, los iones O^{2-} se pueden difundir más fácilmente hacia la superficie del soporte, oxidando el depósito de carbono formado en la interfase Ni-soporte, evitando así la desactivación del catalizador. Por otro lado, aunque los resultados TPR no reflejan una diferencia en la interacción metal-soporte, entre los catalizadores Ni/BIT0.7 y Ni/BT, los análisis TEM-EDX realizados sobre estos catalizadores después de reacción sugieren que existe una interacción soporte -NiO mayor, en el soporte que contiene In dificultando así la accesibilidad del Ni. Esto se explicaría en términos del cubrimiento de las partículas metálicas con subóxidos generados vía reducción o descomposición del soporte, enmascarando las partículas de Ni (pasivación del Ni) como han sugerido varios autores (Li et al., 1995, Ruckenstein et al., 1999, Bonn et al., 2004). En este estado conocido como SMSI (fuerte interacción metal-soporte), en el cual la reducción del soporte es catalizada por la presencia de un metal, las partículas metálicas tienen propiedades diferentes a las que tendrían normalmente y su movilidad se vería reducida. Lo anteriormente expuesto podría explicar no solo la menor actividad catalítica que exhibe el catalizador Ni/BIT0.7 comparada con la del catalizador Ni/BT, si no también el hecho de que el catalizador Ni/BIT0.7 vaya ganando actividad con el tiempo, en relación con la movilidad de dichos óxidos en superficie.

No obstante, las imágenes de microscopía electrónica de resolución media presentadas en este trabajo, no muestran la existencia de capa alguna sobre las partículas de Ni. Pero, si se considera que el espesor

de esta capa podría ser de unos cuantos nanómetros, solo un análisis de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) de las partículas de Ni podrá determinar su posible existencia. En consecuencia actualmente se vienen desarrollando experimentos de XPS y HRTEM para complementar este estudio.

5. CONCLUSIONES

El efecto del soporte en la estabilidad catalítica del Ni en la reacción de reformado del CH₄ con CO₂ fue investigado empleando como soportes perovskitas de tipo BaTi_{1-x}In_xO_{3-d}, conocidos por sus propiedades de conducción iónica y electrónica. Los resultados de la investigación indican que hay una correlación entre la conversión de CH₄ y CO₂ y la reducibilidad del soporte. En general el aumento en el contenido de In (BIT0.2) y de hierro (BITFe y BITLaFe) hacen más inestable la estructura perovskita en atmósfera reductora y/o de reacción y por ende, la actividad catalítica es más baja en estos catalizadores. Solo pudo considerarse el efecto de la naturaleza eléctrica del soporte en el caso de los catalizadores Ni/BIT0.7 y Ni/BT. La mayor estabilidad del Ni/BIT0.7 podría atribuirse a la mayor conductividad de iones O²⁻ del soporte. Un estudio más detallado de la naturaleza de las interacciones entre el NiO y el soporte es necesario para comprender la menor actividad del catalizador Ni/BIT0.7.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia la financiación del programa Sostenibilidad. V. García agradece a COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por la beca doctoral; y a la Universidad de Antioquia por financiar los tiquetes para la presentación de estos resultados en el XXI Simposio Iberoamericano de catálisis-2008.

REFERENCIAS

1. Batiot-Dupeyrat C., Sierra G. A., et al., 2005. CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as precursor material. *Catalysis Today* 107, pp. 474-480.
2. Bonn J., Van Berkel F. P. F. y Stobbe E. R., 2004. Reforming of methane over ceria and perovskite-based catalysts. 15th World Hydrogen Energy Conference, Yokohama- Japan, ECN-RX-05-050.
3. Civera A., Pavese M., et al., 2003. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today* 83, pp. 199-211.
4. Delahaye T., 2006. Réalisation et optimisation d'électrolytes et d'anodes pour piles à combustible à oxide solide fonctionnant à temperature intermédiaire. Thesis IMN, pp.22-25.
5. Djaidja A., Libs S., Kiennemann A. y Barama A., 2006. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catalysis Today* 113, pp. 194-200.
6. Hamakawa S., Sato K., et al., 2006. Design of one-component ceramic membrane-reactor for natural gas conversion. *Catalysis Today* 117, pp. 297-303.
7. Li X. S., Li W. Z., et al., 1995. Enhancement of hydrogen spillover by surface labile oxygen species on oxidized Pt/TiO₂ catalyst. *Catalysis Letters* 32 (1-2), pp.31-42.
8. Lin Y.S. y Zeng Y., 1996. Catalytic properties of oxygen semipermeable perovskite-type ceramic membrane materials for oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis* 164, pp. 220-231.
9. Moser F., Léone P., et al., 2007. GFSM, Caen-France.
10. Ruckenstein E. y Wang H.Y., 1999. Effect of support on partial oxidation of methane over supported rhodium catalysts. *Journal of Catalysis* 187, pp. 151-159.
11. Salazar M., Berry D. A., et al., 2006. Catalytic partial oxidation of methane over Pt/ceria-doped catalyst: Effect of ionic conductivity. *Applied Catalysis: A* 310, pp. 54-60.
12. Urasaki K., Sekine Y., et al., 2005. Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane. *Applied Catalysis: A* 286, pp. 23-29.
13. Xiancai L., Min W., et al., 2005. Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis: A* 290, pp. 81-86.