

REFORMACIÓN SECA DE METANO SOBRE CATALIZADORES DE Co OBTENIDOS DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA

DRY REFORMING OF METHANE OVER Co CATALYSTS OBTAINED OF PEROVSKITE-TYPE OXIDES

GUSTAVO VALDERRAMA¹, CARIBAY URBINA DE NAVARRO², MIREYA R. GOLDWASSER³

¹Universidad de Oriente, Núcleo de Bolívar, Unidad de Estudios Básicos, Departamento de Ciencias, Laboratorio de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Ciudad Bolívar, Venezuela. Universidad Central de Venezuela, ²Centro de Microscopia Electrónica, ³Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Caracas, Venezuela. E-mail: vfgustavo@yahoo.com

RESUMEN

Se estudiaron una serie de precursores tipo perovskita ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ con $x = 0; 0,2; 0,4$), preparados por el método de auto-combustión y caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), área superficial específica (BET), temperatura programada de reducción (RTP) y analizados por microscopía electrónica de transmisión (MET). Después del proceso de reducción, sus actividades catalíticas en la reformación seca de metano fueron probadas en un reactor de lecho fijo a 1073 °K. Los patrones de difracción de rayos X revelan la formación de la estructura tipo perovskita en todas las muestras preparadas. Se aprecia que la vía de activación ocurre a través de especies intermediarias produciendo nano-partículas de Co^0 altamente dispersas en la matriz del sólido $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-SrO}$. Estas especies son responsables de la alta actividad y de inhibir la deposición de coque aun con las severas condiciones de reacción utilizadas.

PALABRAS CLAVE: Gas de síntesis, catálisis heterogénea, auto-combustión.

ABSTRACT

A series of perovskite-type precursors ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with $x = 0; 0,2; 0,4$) were studied which were prepared by the auto-combustion method and characterized by techniques such as X-ray powder diffraction (XRD), specific surface area (BET), temperature-programmed reduction (TPR) and transmission electron microscopy (TEM). After reduction, their catalytic activity toward CO_2 reforming of CH_4 was tested in a fixed bed reactor at 1073 °K. X-ray diffraction patterns revealed the formation of the perovskite structure in all samples prepared. It was found that the activation route occurs through intermediary species producing Co^0 nanoparticles highly dispersed in the $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-SrO}$ solid matrix. These species are responsible of the high activity and inhibit the coke deposition despite the severe reaction conditions used.

KEY WORDS: Syngas, heterogeneous catalysis, auto-combustion.

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un consenso científico en que el calentamiento global es uno de los principales problemas ambientales a solucionar en el futuro (Randers 2012). Los gases causantes de este calentamiento son originados mayoritariamente por el consumo acelerado de combustibles fósiles derivados principalmente del petróleo. Dicha situación exige un cambio radical del vector energético basado en el petróleo a una economía basada en el hidrógeno, considerado como una fuente de energía eficiente, limpia y segura (BP Statistical Review of World Energy 2011). Este escenario convierte al gas natural en un excelente material para la producción de hidrógeno, ya que presenta alta relación de H/C, emite

menos CO_2 por unidad de energía durante la combustión y por las grandes reservas existentes de gas natural a nivel mundial (Weijermars 2012).

En los últimos años, se ha incrementado el interés en la transformación del gas natural a partir de la reformación con CO_2 conocida como reformación seca (ec. 1), ya que produce gas de síntesis con una relación $\text{H}_2/\text{CO} \leq 1$ por la eventualidad de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (inversa de ec. 2), favorable para la síntesis de compuestos oxigenados (Shelley 2006) e hidrocarburos insaturados (Ratnasamy y Wagner 2009). Además, se pueden usar las reservas de gas natural que contienen grandes cantidades de CO_2 . Finalmente, es la vía principal para transformar estos

gases contaminantes disminuyendo sus emisiones al ambiente. Sin embargo, ésta reacción presenta un fuerte carácter endotérmico y una alta energía libre de Gibbs a bajas temperaturas ($\Delta G_{298}^{\circ} = 174,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), requiriendo de altas temperaturas para revertir la espontaneidad ($\Delta G_{1073}^{\circ} = -44,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), condición térmica que promueve simultáneamente la formación de carbón (ec. 3) (Yaw y Saidina 2005).



Los catalizadores clásicos utilizados en la reformación de CH_4 son a base de metales nobles Pd, Pt, Rh, entre otros (Gerber 2007), pero los altos costos y su limitada disponibilidad promueven el desarrollo de sistemas catalíticos con base en Fe, Co y en particular de Ni que sean más resistentes a la formación de carbón (Guo *et al.* 2003). Una alternativa atractiva para catalizar la reacción de reformación seca de metano es el uso de óxidos tipo perovskita que tienen fórmula general ABO_3 (Fierro 2006); donde A es un catión metálico tierra rara o alcalinotérreo y B es un catión metálico de transición, su composición puede variar por la sustitución parcial de ambos cationes por otros de valencia inferior produciendo una serie de defectos estequiométricos, tales como: conductividad mixta de ambos iones, migración de electrones, composición no estequiométrica, entre otros, estas propiedades hacen de estos materiales muy atractivos en áreas de investigación como: catálisis electroquímica (Bi *et al.* 2005), celdas de combustibles (Liu *et al.* 2007), membranas de separación de oxígeno (Uhlenbruck 2004) o sensores químicos para la detección de gases (Brosha *et al.* 2000).

Adicionalmente, los óxidos tipo perovskita presentan interesantes propiedades catalíticas para muchas reacciones de oxidación y reducción, con alto potencial para las reacciones de reformación de metano, como lo reportan (Royer *et al.* 2005, Goldwasser *et al.* 2005a). El óxido tipo perovskita LaCoO_3 es particularmente atractivo para la reformación seca de metano ya que bajo atmósfera reductora produce nano-partículas metálicas de Co altamente dispersas (Huang *et al.* 2005), las cuales suprimen la formación de coque (Thao *et al.* 2009). En contribuciones previas (Valderrama *et al.* 2005, 2010) reportamos las propiedades fisicoquímicas de óxidos tipo perovskita a base de Lantano y su uso como precursores catalíticos en la reformación seca,

mostrando resistencia a la deposición de carbón. En este artículo se estudia el uso de óxidos tipo perovskita del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ como precursores catalíticos en la reformación seca de metano.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de Óxidos Tipo Perovskita

Los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ fueron sintetizados por el método auto-combustión (Chick *et al.* 1990); en donde se utilizó glicina [$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$] y nitratos metálicos [$\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] en la estequiometría deseada y con una relación molar de $\text{NO}_3^-/\text{NH}_2 = 1$. La solución resultante se formó por la disolución de las sales en su misma agua ocluida a $\sim 323 \text{ K}$, luego se evaporó el solvente a 373 K dando lugar a una resina. La combustión espontánea (auto-combustión) de la resina ocurrió a $\sim 523 \text{ K}$, ya que la glicina es una sustancia pirofórica, formando un polvo precursor que se calcinó entre $973 \text{ K} - 1173 \text{ K}$ durante 2 h bajo atmósfera de aire para eliminar los residuos de carbón.

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

Los sólidos preparados fueron caracterizados por DRX usando un Difractómetro Siemens D500 con radiación $\text{K}_{\alpha\text{Cu}} = 1,5418\text{Å}$ a 40 kV y 30 mA. Con la finalidad de obtener las fases que conforman los sólidos sintetizados, se realizó un barrido angular entre $\theta - 2\theta$ y medición en 2θ entre 10° y 90° con intervalo de adquisición de $0,05^\circ$ y tiempo de adquisición de 27 s. Las muestras fueron preparadas a través del método de la cámara de polvo, que consiste en triturar finamente el sólido (50-100 mg) para garantizar un tamaño homogéneo y abundante del grano, luego se colocó en el porta muestra para ser irradiado por rayos X. La identificación de las fases se determinó mediante la base de datos PDF2 Data Base 97 y el programa de software EVA MFC Aplicación versión 3.00.

Área superficial específica (BET)

El área superficial específica (BET) se determinó usando un equipo Micromeritics Flow Sorb II 2300 que calcula la cantidad de N_2 necesario para formar una monocapa de moléculas de gas sobre la muestra a 77 K . Previamente los sólidos (0,1–0,2 g) fueron sometidos a una desgasificación a 623 K durante 2 h para eliminar la

humedad.

Reducción a temperatura programada (RTP)

Los análisis de RTP se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo conteniendo 50 mg de muestra, bajo régimen de pulsos; el gas reductor H_2 pasan por un regulador de pulsos e inyecta un pulso cada 2 min (equivalente a 12 μmol de H_2) que es arrastrado hasta el reactor por el gas inerte argón bajo un flujo de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, simultáneamente se incrementó la temperatura desde ambiente hasta 1173 K a razón de 4 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Antes del proceso de reducción la muestra fue sometida a una desgasificación a 873 K por 2 h bajo atmósfera de Ar, para eliminar la humedad.

Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Los análisis de MET se llevaron a cabo con la finalidad de investigar la dispersión metálica y la deposición de coque en los sólidos que fueron sometidos a reducción y test catalítico respectivamente, usando un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-500 acoplado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). La preparación de la muestra para tal fin, consistió en colocar el sólido en una solución de etanol-agua seguido de una dispersión por ultrasonido, luego se colocó una gota de ésta dispersión en una rejilla metálica con colodión y se dejó secar, para luego ser colocada en la cámara del microscopio para su observación y análisis.

Pruebas catalíticas

Reformación seca de metano

La reformación seca de metano a gas de síntesis se llevó a cabo en un reactor de cuarzo tubular de lecho fijo a 1073 K y 1atm, bajo régimen de flujo continuo de gases reactivos con una relación de $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ y diluidos

Tabla 1. Área superficial (A. S) y difracción de rayos X (DRX) de los sólidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ calcinados, reducidos y probados en la reacción.

Sólido	$T_{\text{Cate.}}$ (K)	A. S $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Fases de DRX de los sólidos		
			Calcinados	RTP	Test catalítico
LaCoO_3	973	5	LaCoO_3	Co, La_2O_3	Co, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	973	12	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-x}$	Co, La_2O_3	Co, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	973	18	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	SrO	SrO

Tcal.: Temperatura de calcinación. RTP: Reducción a temperatura programada

en argón (80%) para hacer la mezcla menos explosiva y con una velocidad espacial de 24 $L \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$. Antes del test catalítico, se colocaron en el reactor los sólidos (50 mg) diluido en 0,1500 g de arena de mar (para mantener constante la temperatura del lecho) y se sometieron a reducción a 1073 K durante 5 h con una velocidad de 4 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ y un flujo de H_2 de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Los gases de reacción fueron analizados por medio de un cromatógrafo de gases provisto de un detector de conductividad térmica usando una columna carbo sieve. Las conversiones y selectividades fueron calculadas mediante:

$$\%X_{(i)} = \left[\frac{\eta_{(i)\text{inicial}} - \eta_{(i)\text{final}}}{\eta_{(i)\text{inicial}}} \right] 100 \quad (4)$$

$$\%S_{\mu} = \left[\frac{\eta_{\mu\text{formados}}}{(\eta_{\text{CH}_4} + \eta_{\beta})_{\text{reaccionan}}} \right] 100 \quad (5)$$

Donde: X, S, η_{inicial} y η_{final} representan las conversiones, selectividades y moles antes y después de la reacción en estudio, el subíndice *i* representa el gas a considerar CH_4 , CO_2 y μ son los productos CO e H_2 (si $\mu = \text{CO}$ entonces $\beta = \text{CO}_2$ pero si $\mu = H_2$ entonces $\beta = \text{CH}_4$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las tablas 1 y 2 se resumen las áreas superficiales de los sólidos sintetizados así como las diferentes fases cristalinas y tamaños de partículas obtenidos después que las muestras fueron sometidas a los procesos de calcinación, reducción y test catalítico. Se observa que el método de síntesis auto-combustión produce sólidos con estructuras tipo perovskita de alta pureza, sugerido por la ausencia de otras fases en los difractogramas de los sólidos calcinados (Fig. 1), con valores de áreas superficiales entre 5-18 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabla 1) en concordancia con los valores reportados (Goldwasser 2005b, Sierra 2006, Valderrama *et al.* 2010) y tamaños de partículas entre 17-21 nm (Tabla 2).

Tabla 2. Tamaños de partículas de los sólidos calcinados y del Co metálico obtenido después de reducción.

Sólidos	Tamaño de partícula (nm)		
	^a Sólidos calc.	^a Co ⁰ (RTP)	^b Co ⁰ (RTP)
LaCoO_3	19	23	15
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	20	22	12
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	17	22	10

Tamaño de partículas obtenidas por: ^aEcuación de Scherrer (Klug and Alexander, 1974) y ^bMET.

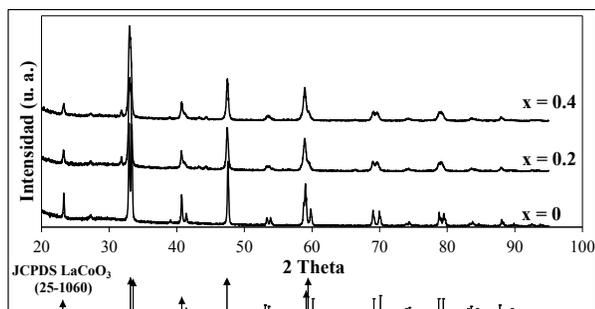


Figura 1. Difractogramas de rayos X del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (con $x = 0; 0,2; 0,4$).

Los perfiles de reducción de los sólidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Fig. 2) muestran tres máximos de consumo de hidrógeno (Tabla 3), infiriendo que la reducción ocurre a través de fases intermediarias, como ha sido demostrado en los análisis de DRX *in situ* sobre el sólido LaCoO_3 (Martínez *et al.* 2001). Cuyos resultados indican que a 723 K se forma la fase $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, (primer pico de reducción), a 873 K se forma el óxido tipo espinela La_2CoO_4 (segundo pico de reducción) y a 973 K ocurre la reducción total del sólido formando las fases La_2O_3 y Co^0 (tercer máximo de reducción, Fig. 2).

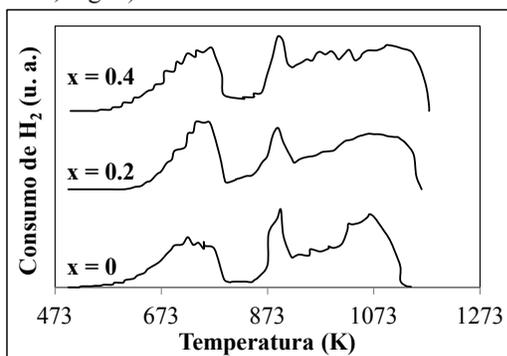


Figura 2. Patrones de reducción de los sólidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (con $x = 0; 0,2; 0,4$) en función de la temperatura.

Tabla 3. Temperaturas y porcentajes de reducción de los sólidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

Sólidos	1 ^{er} Pico (R)		2 ^{do} Pico (R)		3 ^{er} Pico (R)		%R Total
	T(K)	%R	T(K)	%R	T(K)	%R	
LaCoO_3	723	25,4	898	21,5	1063	34,9	82
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	733	24,5	873	14,0	1073	44,5	83
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	763	26,0	883	14,4	1093	47,5	88

1^{er}, 2^{do} y 3^{er} Pico (R): máximos de reducción a la temperatura (K) y sus respectivos porcentajes

La similitud que presentan los perfiles de reducción (Fig. 2) sugiere que el Sr no ejerce un efecto notable en dicho proceso, ya que la reducción depende principalmente de la naturaleza del metal de transición (Co). Sin embargo, la presencia de Sr aumenta levemente el porcentaje de

reducción (Tabla 3), si consideramos que la sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} promueve la formación de defectos estequiométricos como Co^{4+} y vacancias de oxígenos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ para compensar las deficiencias de cargas (Voorhoeve *et al.* 1977) y asumiendo que el número de oxidación promedio del Co disminuye desde 3+ ($x = 0$) hasta 2,6 + ($x = 0,4$) indicando que cantidades dopantes de Sr promueven un efecto dopante de electrones, ambos defectos favorecen la reducción del sólido.

Las micrografías de MET combinados con los análisis de EDX de los sólidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ previamente reducidos (Fig. 3), permiten visualizar claramente la localización de la fase metálica de cobalto (Co^0) identificadas en un círculo con un diámetro promedio de partículas entre 10-15 nanómetros similares a los obtenidos mediante la ecuación de Scherrer 22-23 nm (Klug y Alexander 1974) (Tabla 2). Dichas partículas se encuentran altamente dispersas en la matriz del sólido conformada por las fases La_2O_3 y SrO que son los productos del proceso de reducción (Tabla 1) (Valderrama *et al.* 2010). Los resultados de MET-EDX (Fig. 3), corroboran una de las ventajas del uso de sólidos tipo perovskita como precursores catalíticos, ya que su reducción produce las fases metálicas altamente dispersas.

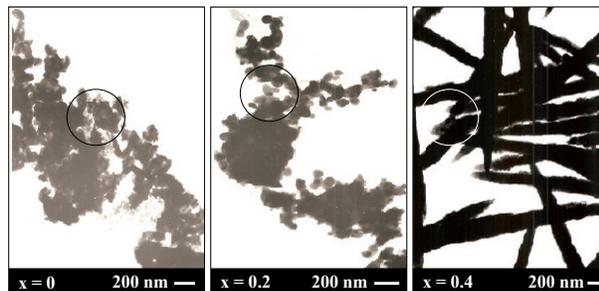


Figura 3. Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (con $x = 0; 0,2; 0,4$) previamente reducidos.

La Figura 4 muestra que el sólido LaCoO_3 sin dopaje presenta mayor actividad durante la reformación seca de metano a 1073 K, con conversiones de equilibrio de CH_4 y CO_2 de 93,6 y 98,9% respectivamente, las cuales se mantienen constante por ~ 30 h. Por otra parte, el incremento de Sr (x) disminuye la conversión y retarda la reacción en estudio, requiriendo mayores tiempos para la activación del sólido; por ejemplo para $x = 0,4$ se necesita ~ 10 h de reacción (Fig. 4A), debido a que los sólidos dopados con Sr necesitan temperaturas de reducción ligeramente superiores para formar la especie activa (Co^0) en comparación con el sólido sin dopar, como se observó durante el proceso de reducción de

estos sólidos (Fig. 2, Tabla 3).

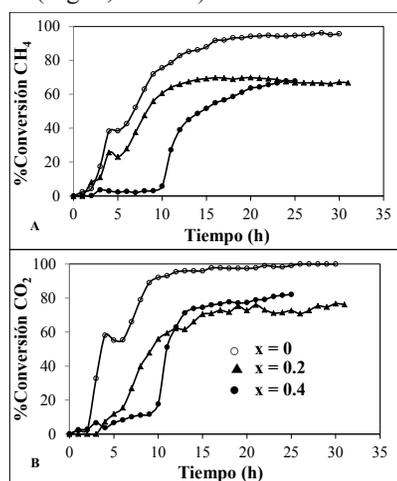


Figura 4. Conversiones de CH₄ (A) y CO₂ (B) obtenida en la reformación seca a 1073 K, sobre los óxidos tipo perovskita La_{1-x}Sr_xCoO₃ (con x = 0; 0,2; 0,4).

Además, los sólidos dopados con Sr exhiben conversiones de CO₂ ligeramente superiores a las de CH₄ (Fig. 4B), sugiriendo que el Sr favorece ligeramente la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (inversa ec. 2).

Por último, se observa que las relaciones molares $\eta_{\text{O}} / \eta_{\text{H}_2}$ incrementan ligeramente con el grado de sustitución x (Fig. 5), infiriendo que el H₂ producido durante la reformación seca de metano (ec. 1) reacciona con el CO₂ presente en la mezcla reactiva (inversa ec. 2), la cual se traduce en un incremento ligero de las conversiones de CO₂ (Fig. 4B) y de las selectividades de CO por consiguiente incrementa la relación molar $\eta_{\text{O}} / \eta_{\text{H}_2}$. Dado que, los valores de la relación molar $\eta_{\text{O}} / \eta_{\text{H}_2}$ están muy cercanos a 1 (Fig. 5) suponemos que la reacción que ocurre preferiblemente sobre estos sólidos es la reformación seca de metano (ec. 1).

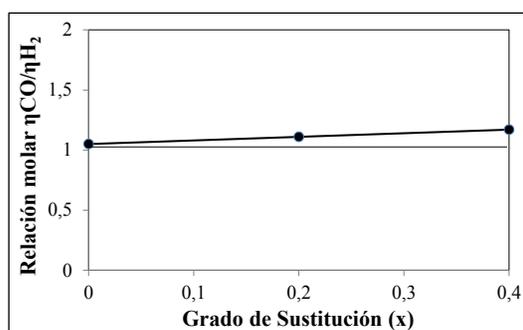
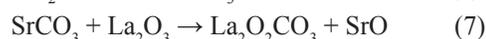
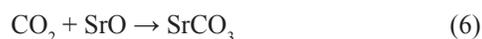


Figura 5. Relación molar obtenida en la reformación seca a 1073 K en función del grado de sustitución x.

Luego que culmina el test catalítico, los sólidos fueron examinados por DRX, revelando la presencia de

las fases Co metálico, La₂O₂CO₃ y SrO (Tabla 1), estas fases explican las altas actividades obtenidas durante el curso de la reacción. Cabe destacar que la fase SrCO₃ no se detectó por DRX a pesar que se obtuvo bajo atmósfera de CO₂ (Valderrama *et al.* 2005), quizás no se detectó porque dicha fase se formó con un tamaño de partícula por debajo del límite de detección de los rayos X o como un intermediario de reacción que contribuye a la formación de La₂O₂CO₃ y regeneración de SrO (Valderrama *et al.* 2010), mediante las reacciones:



En las micrografías de MET llevadas a cabo sobre los sólidos experimentados en el test catalítico puede apreciarse, después de una exhaustiva búsqueda, la formación de pocos nanotubos de carbón (Fig. 6) aún con las severas condiciones de reacción utilizadas (T = 1073 K y tiempo ~ 30 h). De acuerdo, a los análisis de EDX los nanotubos de carbón están constituidos de partículas muy pequeñas que corresponden a Co metálico (Fig. 6). Considerando que la presencia de Sr ejerce un efecto dopante de electrones que estabiliza aún más las partículas de Co⁰, aunado a la alta dispersión metálica y a la presencia de las fases La₂O₂CO₃-SrO; todas estas bondades desfavorecen la formación de carbón e incrementa la actividad de los catalizadores.

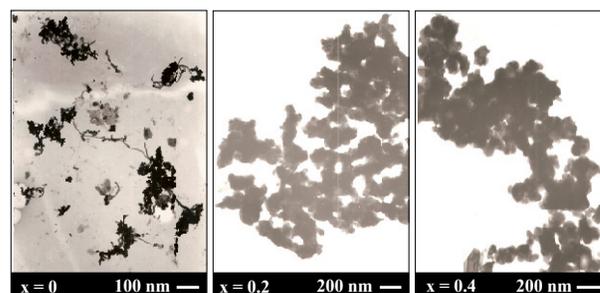


Figura 6. Imágenes de de Microscopía electrónica de transmisión de los sólidos La_{1-x}Sr_xCoO₃ (con x = 0; 0,2; 0,4) sometidos a reformación seca a 1073 K durante ~ 30 h de reacción.

CONCLUSIONES

El método de síntesis vía auto-combustión favorece la formación de sólidos con estructuras tipo perovskita de alta cristalinidad, homogeneidad y de gran pureza. El proceso de reducción ocurre a partir de especies intermediarias hasta la formación de nano-partículas de Co⁰ altamente dispersa sobre la matriz del sólido La₂O₃ y SrO, el dopaje con Sr aumenta la temperatura de reducción y favorece, en extensión muy pequeña, la

reacción secundaria inversa de desplazamiento de gas de agua.

La interacción entre la fase La_2O_3 con el gas reactante CO_2 y quizás con el intermediario de reacción SrCO_3 durante la reformación seca de metano produce las fases activas $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - SrO que sirve de soporte a las nano-partículas metálicas de cobalto, considerando la estabilización que induce el Sr a dichas partículas metálicas por el efecto dopante de electrones y su alta dispersión en las fases activas; todas estas propiedades juegan un papel muy importante en la reformación seca de metano, constituyendo catalizadores muy activos que, además, inhiben la formación de carbón a pesar de las severas condiciones de reacción utilizadas.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el financiamiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela a través de los Proyectos PG-03-00-6504-2006, LOCTI-2008-2009 y PICS PI 200300002, al Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis Lab-2001001442 (FONACIT) y a la Universidad de Oriente mediante el Proyecto de Investigación de Grupo CI-5-010201-1623-09.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BI Z, CHENG M, DONG Y, WU H, SHE Y, YI B. 2005. Electrochemical evaluation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ - $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.55}\text{O}_2$ - composite cathodes for anode-supported $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.55}\text{O}_2$ - $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ bilayer electrolyte solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 176 (7-8):655-661.
- BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. 2011 (June). www.bp.com/statisticalreview.
- BROSHA EL, MUKUNDAN R, BROWN DR, GARZON FH, VISSER JH, ZANINI M, ZHOU Z AND LOGOTHETIS EM. (2000). CO/HC sensors based on thin films of LaCoO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$ metal oxides. *Sensors Actuat B-Chem*. 69 (1); 171-182.
- CHICK LA, PEDERSON LR, MAUPIN GD, BATES JL, THOMAS LE, EXHAROS GJ. 1990. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Mater. Lett*. 10(1, 2):6-12.
- FIERRO JLG. 2006. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press: Taylor & Francis
- Group. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300. Boca Raton, FL 33487-2742.
- GERBER MA. 2007. Review of Novel Catalysts for Biomass Tar Cracking and Methane Reforming. Pacific Northwest National Laboratory Operated by Battelle for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830. Richland, Washington 99354.
- GOLDWASSER MR, RIVAS ME, LUGO ML, PIETRI E, PÉREZ-ZURITA J, CUBEIRO ML, GRIVOBAL-CONSTANT A, LECLERCQ G. 2005a. Combined methane reforming in presence of CO_2 and O_2 over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. *Catal. Today*. 107-108:106-113.
- GOLDWASSER MR, RIVAS ME, PIETRI E, PÉREZ-ZURITA J, CUBEIRO ML, GRIVOBAL-CONSTANT A, LECLERCQ G. 2005b. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. *J. Mol. Catal. A*. 228(1-2):325-331.
- GUO J, LOU H, ZHU Y, ZHENG X. 2003. La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO_2 reforming of CH_4 . *Mater. Lett*. 57:4450-4455.
- HUANG L, BASSIR M, KALIAGUINE S. 2005. Reducibility of Co^{3+} in perovskite-type LaCoO_3 and promotion of copper on the reduction of Co^{3+} in perovskite-type oxides. *Appl. Surf. Sci*. 243(1-4):362-377.
- KLUG HP, ALEXANDER LE. 1974. *X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Ed., Wiley, New York.
- LIU Y, MENG M, YAO J S, ZHA YQ. 2007. Preliminary result of temperature distribution and associated thermal stress in crust in Tianshui, China. *Act. Seismol. Sinica*. 20(6):641-655.
- MARTÍNEZ F, BATIOU-DUPEYRAT C, VALDERRAMA G, TATIBOUËT J M. 2001. Methane catalytic combustion on La-based perovskite catalysts. *C. R. Acad. Sci. Paris, serie IIc, Chimie*. 4(1):49-55.
- RANDERS J. 2012. Greenhouse gas emissions per unit of value added (“GEVA”) A corporate guide to voluntary climate action. *Energy Policy*. 48:46-55.
- RATNASAMY C, WAGNER J P. 2009. Water Gas Shift Catalysis. *Catal. Rev*. 51(3):325-440.

- ROYER S, BÉRUBÉ F, KALIAGUINE S. 2005. Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. *Appl. Catal.* 282(1-2):273-284.
- SHELLEY M. 2006. *Alcoholic Fuels*. CRC Press: Taylor & Francis Group. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300. Boca Raton, FL 33487-2742.
- SIERRA G, MONDRAGÓN F, BARRAULT J, TATIBOUËT J, BATIOU-DUPEYRAT C. 2006. CO_2 reforming of CH_4 over La-Ni based perovskite precursors. *Appl. Catal. A*. 311:164-171.
- THAO NT, KALIAGUINE S, THUAN NT. 2009. Using the reduced $\text{La}(\text{Co,Cu})\text{O}_3$ nanoperovskites as catalyst precursors for CO hydrogenation. *VNU-J. Nat. Sci.* 25(2):112-122.
- UHLENBRUCK S, TIETZ F. 2004. High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng. B-Solid.* 107(3):277-282.
- VALDERRAMA G, GOLDWASSER M R, URBINA DE NAVARRO C, TATIBOUËT JM, BARRAULT J, BATIOU-DUPERYRAT C, MARTÍNEZ F. 2005. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catal. Today*. 107-108:785-791.
- VALDERRAMA G, KIENNEMANN A, GOLDWASSER M R. 2010. La-Sr-Ni-Co-O based perovskite-type solid solutions as catalyst precursors in the CO_2 reforming of methane. *J. Power Sources*. 195:1765-1771.
- VOORHOEVE RJH, JOHNSON D, REMEIKA J, GALLAGHER P. 1977. *Perovskite Oxides: Materials Science in Catálisis*. Science. 195:827-833.
- WEIJERMARS R. 2012. Strategy implications of world gas market dynamics. *Energy Strategy Reviews*. 1:66-70.
- YAW TC, SAIDINA NA. 2005. Analysis of carbon dioxide reforming of methane via thermodynamic equilibrium approach. *Jurnal Teknologi*. 43(F) Dis:31-50.