



Reformado auto-térmico de metano con CO₂, vapor y O₂ a gas de síntesis, sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas

Adriana García^{1*}, Luis García¹, Estefanía López¹, Norymar Becerra¹, Ini Ojeda¹,
Mireya Goldwasser², Carmen M. López²

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería¹, Facultad de Ciencias²

(*) adriana.ucv@gmail.com

Recibido: 21/02/2010

Revisado: 24/05/2010

Aceptado: 30/06/2010

Resumen

Se estudió el reformado autotérmico de metano empleando como catalizadores, óxidos tipo perovskita soportados en estructuras metálicas. Se realizaron pruebas catalíticas con perovskitas sintetizadas mediante el método de sol-gel y soportadas sobre estructuras metálicas usando el procedimiento de "washcoating". Se comprobó la presencia de la fase perovskita en los sólidos sintetizados y la homogeneidad en el recubrimiento de la estructuras. Las mejores condiciones de reacción fueron 750 °C y alimentación con CH₄/CO₂/O₂/H₂O igual a 1/1/0,5/0,83 molar. Se comparó el desempeño del catalizador en polvo y con el estructurado, mostrando éste último una mayor actividad catalítica.

Palabras clave: perovskita; reformado de metano; catalizadores estructurados; gas de síntesis

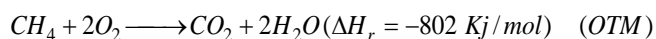
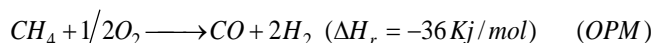
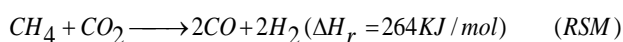
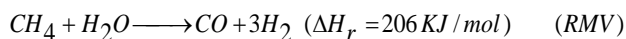
Abstract

Methane autothermal reforming with CO₂, steam and O₂ to synthesis gas over structured catalysts based on perovskites. The auto-thermal methane reformation over perovskite oxide supported on metallic structures has been studied. Catalytic tests with perovskite oxide synthesized by sol-gel method and supported on metallic structures by washcoating were carried out in a system reaction. Through characterization techniques confirmed the obtaining of perovskite and the homogeneity in the covering of structures. The best reactions conditions obtained were 750 °C and molar ratio feed CH₄/CO₂/O₂/H₂O of 1/1/0.5/0.83. Under these conditions the performance of catalyst in powder was compared with the structured catalyst, a higher catalytic activity was observed with the structured catalyst.

Keywords: Perovskite; Methane reforming; Structured catalyst; Synthesis gas

Introducción

La reformación de metano constituye un proceso industrial importante para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis. Son posibles varias vías para esta reacción, tales como: (i) reformación de metano con vapor (RMV); (ii) reformación de metano con CO₂, llamada reformación seca (RSM) y (iii) mediante la oxidación parcial catalítica de metano (OPM) que puede ir acompañada de la reacción de oxidación total a CO₂ y H₂O (OTM). La composición del gas de síntesis (relación H₂/CO) depende de la reacción, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Industrialmente, el gas de síntesis se produce mediante la RMV^{1,2}, aunque este proceso es muy caro, debido a la alta demanda de calor por la marcada endotermicidad de la reacción. La RSM es un proceso beneficioso desde el punto de vista ambiental, y con materia prima abundante a partir de las reservas de gas natural con cantidades sustanciales de CO₂. Sin embargo, este proceso requiere mucha energía, y los catalizadores usados sufren una rápida desactivación por la formación de coque³⁻⁵. El carácter exotérmico de la OPM, le confiere ventajas en cuanto al menor consumo de energía, aunque esta reacción acompañada de la oxidación total puede ocasionar puntos calientes en el catalizador.

De las reacciones anteriores, surgen otras posibilidades basadas en la combinación de reacciones exotérmicas de oxidación, y las reacciones endotérmicas RMV y RSM. El propósito es suministrar el calor requerido por las reacciones endotérmicas, a partir del calor liberado por las exotérmicas. De este modo ha surgido mucho interés en el estudio de sistemas combinados de RMV ó RSM con reacciones de oxidación⁶⁻⁸. También se han reportado estudios de reformación con H₂O y CO₂⁹⁻¹¹, con los cuales se puede obtener una relación H₂/CO flexible en el gas de síntesis. Los procesos combinados con oxígeno, se han denominado reformado auto-térmico de metano bien sea con CO₂ ó con vapor en presencia de oxígeno, (RATM).

Existe en la bibliografía un número importante de trabajos sobre sistemas de RATM con CO₂ ó con vapor¹²⁻¹⁵, incluyendo estudios de análisis termodinámicos de estos sistemas¹⁶⁻¹⁸. Por el contrario, los estudios de sistemas que usen CO₂, vapor y oxígeno parecen ser muy escasos. Este sistema se considera interesante, ya que tendría la ventaja de los procesos auto-térmicos con O₂, además de permitir una relación H₂/CO flexible.

El uso de óxidos tipo perovskita ABO₃, es una buena alternativa ya que es posible producir partículas metálicas con alta dispersión, disminuyendo así la formación de coque en la reacción^{19,20}. La actividad catalítica de mezclas de óxidos tipo perovskitas, puede ser modificada por sustitución parcial de los cationes A o B. En general, los catalizadores basados en perovskitas han mostrado resultados satisfactorios²¹⁻²³ para el reformado de metano. Sin embargo, el carácter refractario a la conducción de calor de los óxidos tipo perovskita, los hace poco adecuados para los procesos combinados. Por otra parte, las estructuras metálicas usadas como soportes presentan ventajas, por sus mayores coeficientes de transferencia de calor en comparación con los soportes cerámicos²⁴. Adicionalmente, si la estructura metálica usada es abierta, se tiene la ventaja adicional de ocasionar menores caídas de presión en el lecho catalítico, parámetro muy importante a nivel industrial²⁵.

Parte experimental

Preparación de los óxidos tipo perovskitas y de los catalizadores soportados sobre estructuras metálicas.

Los óxidos tipo perovskita de composición LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃ y La_{0.8}Ca_{0.2}Ru_{0.6}Ni_{0.4}O₃, fueron preparados empleando el método sol-gel basado en la modificación del método de Pechini²⁶. En este método se utiliza una base polimérica constituida por ácido cítrico y etilenglicol (50:50), a la cual son incorporados las soluciones catiónicas de los metales (La, Ru, Ni, Ca). El gel formado se somete a evaporación a 80 °C, efectuando posteriormente un proceso de termólisis

hasta 400°C con temperatura programada: T ambiente a 200°C a razón de 0,5 °C/min, luego de 200 a 400°C a igual velocidad, y por último bajo flujo de O₂ de 400 a 900°C a una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

Las estructuras metálicas fueron elaboradas manualmente con una forma similar al empaque comercial Mellapak® de la casa Sulzer²⁷, utilizando tiras de malla de 100 mesh en acero inoxidable 316 y Fecralloy®. Las estructuras metálicas fueron sometidas a tratamiento con solución de HCl 1M por 24 horas, con el objetivo de obtener una superficie con mayor rugosidad y favorecer la adherencia de las perovskitas sobre las mismas. Después del tratamiento ácido, las estructuras fueron sometidas a tratamiento térmico hasta 400°C.

La deposición de las perovskitas sobre la estructura metálica representa uno de los puntos críticos del proceso. Para incorporar la película de perovskita sobre la estructura, se aprovechan la serie de coloides que permiten por su viscosidad la adherencia deseada. Las estructuras son incorporadas sumergiéndolas dentro de la mezcla en el punto después de la evaporación a 80°C. Este proceso es denominado “washcoating”²⁸. Luego las estructuras son sometidas al proceso de termólisis y finalmente a calcinación.

Las perovskitas en polvo fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas:

Difracción de Rayos X (DRX), para identificación de las fases presentes. Se utilizó un equipo Bruker AXS D-8 Advance, con una fuente de Co ($\lambda=1.48897 \text{ \AA}$), entre 20 y 80, ángulo 2θ .

Espectroscopia de infrarrojo, realizada en un equipo Thermo Nicolet modelo Nexus FT-IR 470 doble haz, de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, usando una proporción muestra: KBr de 1:3.

Determinación de área específica S_{BET}, mediante adsorción de N₂ en un equipo Micromeritics ASAP-2010, empleando el método de un solo punto.

Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, para examinar la morfología de las muestras, realizada en un microscopio electrónico HITACHI S-500, acoplado con análisis químico mediante EPMA (Electron Probe X-Ray MicroAnalyzer), Hjeol JXA-8900R.

Reducción de hidrógeno a temperatura programada, RTP, realizada en un equipo ThermoQuest TPD/R/O, modelo 1100. Se utilizaron alrededor de 50 mg de muestra, calentando de temperatura ambiente a 800 °C a 10 °C/min, usando un 20 mL/min de 7.5 % de H₂ en Ar.

Los catalizadores metálicos estructurados fueron examinados mediante MEB.

Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se realizaron en un equipo de flujo continuo con un reactor de acero inoxidable y lecho fijo de catalizador. El efluente del reactor es analizado en línea en un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica. Vale notar que la unidad de prueba catalítica fue diseñada, montada y puesta a punto para realizar la Reformación de Metano en sus diferentes modalidades. Antes de la reacción y con el propósito de obtener las especies activas en la superficie del catalizador constituida por el estado metálico, se realizó la reducción “in situ” en corriente de Hidrógeno (50 mL/min) por 8 horas a 750 °C. Luego de la reducción se hizo pasar un flujo de Ar durante 20 min para desalojar el H₂. La reacción se realizó a presión atmosférica, a una Velocidad Espacial de 24 L/h. g de catalizador en base a trabajos anteriores²⁹. La temperatura óptima se determinó a partir de un barrido realizado entre 600 y 800 °C, al igual que la relación molar de alimentación CH₄/CO₂. Las relaciones molares de alimentación CH₄/O₂ y CH₄/H₂O fueron fijadas en 2 y 0.83 respectivamente.

Los valores de conversión de metano, oxígeno y CO₂, fueron calculados a partir de las áreas reportadas por el equipo, tomando Nitrógeno como compuesto de referencia, mediante la ecuación (1), donde los subíndices s y e, corresponden a salida y entrada al reactor respectivamente

$$\% X_i = \left(1 - \frac{(A_i / A_{ref})_s}{(A_i / A_{ref})_e} \right) * 100 \quad (1)$$

La relación H₂/CO en la corriente de salida, fue determinada mediante la ecuación (2), evaluando previamente los factores de respuesta (f).

$$\frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CO}} = \frac{A_{H_2} * f\left(\frac{H_2}{N_2}\right) * PM_{CO}}{A_{CO} * f\left(\frac{CO}{N_2}\right) * PM_{H_2}} \quad (2)$$

Resultados y discusión

Las perovskitas sintetizadas presentaron las bandas características¹⁹ entre 600-800 cm⁻¹ y 400-500 cm⁻¹. Igualmente, los patrones de DRX son típicos de las perovskitas, la incorporación de Ca no modifica el patrón de DRX del sólido LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃ mostrado en la Figura 1. Después de reacción se observó un cambio importante a nivel estructural respecto al sólido fresco, evidenciándose picos característicos de Ni y Ru metálicos, además de otros picos correspondientes a dioxomonocarbonato de lantano (La₂O₂CO₃), formado durante la reacción por combinación del óxido de lantano con el CO₂. Algunos autores³⁰, han atribuido a este compuesto la ausencia de formación de

carbón en el catalizador. En la Figura 2, se muestra el patrón de DRX del sólido después de reacción.

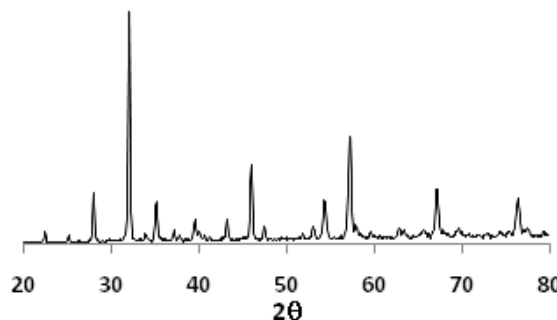


Fig. 1: Patrón de DRX de LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃ fresco.

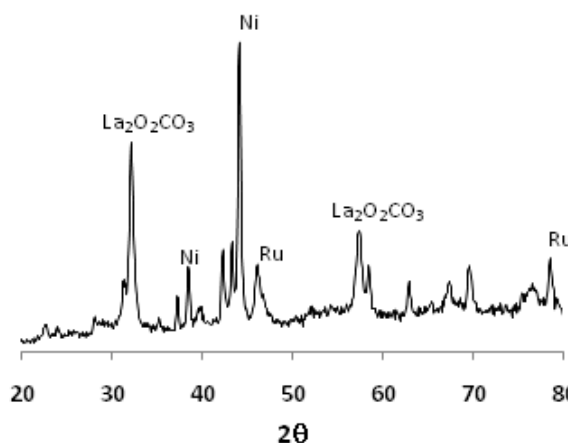


Fig. 2: Patrón de DRX de LaRu_{0.6} Ni_{0.4}O₃ después de reacción.

El área superficial de las perovskitas fue de 15 m²/g para LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃ y de 5 m²/g para La_{0.8}Ca_{0.2}Ru_{0.6}Ni_{0.4}O₃. Estos bajos valores de área son típicos de las perovskitas. La sustitución de La por Ca disminuye apreciablemente el valor de área específica, este efecto ha sido también observado en trabajos anteriores²⁹.

La Figura 3 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada de los sólidos sintetizados. La perovskita sin Ca (línea punteada) presenta dos máximos definidos, el primero alrededor de 400 °C, atribuido a la reducción de los óxidos de Ni y Ru no incorporados en la perovskita, a la fase metálica. El segundo pico cercano a 900 °C con un hombro cerca de 700 °C es atribuible a la reducción hasta la fase metálica de los óxidos de Ni y Ru incorporados en la estructura de la perovskita. El hombro a 700 °C, representa la reducción del estado de oxidación +3 a +2, y el segundo a 900°C de +2 a la fase metálica (Ni⁰ y Ru⁰). Para el sólido con Ca (línea sólida) no se observa el primer pico a 400°C, posiblemente debido a que la cantidad de óxidos de Ni y Ru fuera de la estructura sea muy baja. Para los picos a mayor temperatura, también se observó solapamiento, con desplazamiento a menor temperatura indicando un sólido

con mayor reducibilidad. Ambos solapamientos están indicados en la Figura 3 con una flecha. Una causa posible para la diferencia observada en la reducibilidad puede ser atribuida a la sustitución de La por Ca, ya que la sustitución de un catión trivalente por uno divalente origina vacancias de Oxígeno para compensar las deficiencias de carga, generando sólidos de menor estabilidad y más fácilmente reducibles.

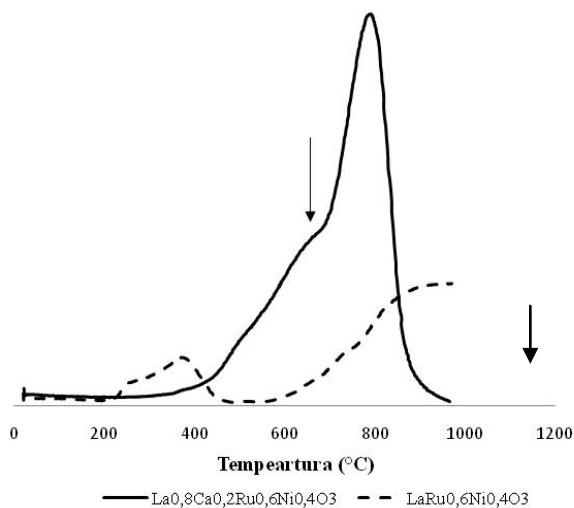


Fig. 3: Perfil de reducción a temperatura programada de las perovskitas sintetizadas

Las estructuras de malla de acero inoxidable presenta-ron un recubrimiento uniforme con el catalizador, al ser observadas mediante el microscopio electrónico, tal como se muestra en la Figura 4 (a) y (b). Las estructuras de FeCrAlloy no mostraron uniformidad en el recubrimiento, como se puede ver en la Figura 4(c); un acercamiento en la parte cubierta (Figura 4(d)) mostró una capa cuarteada del precursores catalítico.

Para las pruebas catalíticas el intervalo de temperatura evaluado fue de 600 a 800 °C, variando en intervalos de 50 °C, manteniendo fija la relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂/H₂O en 1/1/0,5/0,83 y usando el catalizador LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃. Durante el barrido de temperatura se observó la conversión completa de O₂ y una tendencia creciente en la conversión de CH₄ y CO₂ al incrementar la temperatura, como se puede observar en la Figura 5. La relación H₂/CO disminuye considerablemente de 600 a 700 °C, para luego mantenerse en 1,6. La tendencia observada para los parámetros representados en la Figura 5 es similar a la seguida por los valores de equilibrio, determinados empleando el simulador PRO II, estando los valores experimentales por debajo de los de equilibrio. Las conversiones positivas de CO₂ se inician luego de superar 650°C. Este hecho ha sido atribuido a que las reacciones de combustión total y reformación de CO₂ ocurren

simultáneamente, siendo la reformación seca más evidente a mayor temperatura. A partir de los resultados anteriores se seleccionó como mejor temperatura 750 °C, ya que se obtiene alta conversión de CH₄ y CO₂ y una buena relación H₂/CO. Además a esta temperatura, los valores experimentales están lo suficientemente alejados del equilibrio termodinámico, lo cual permite establecer una comparación adecuada entre los catalizadores.

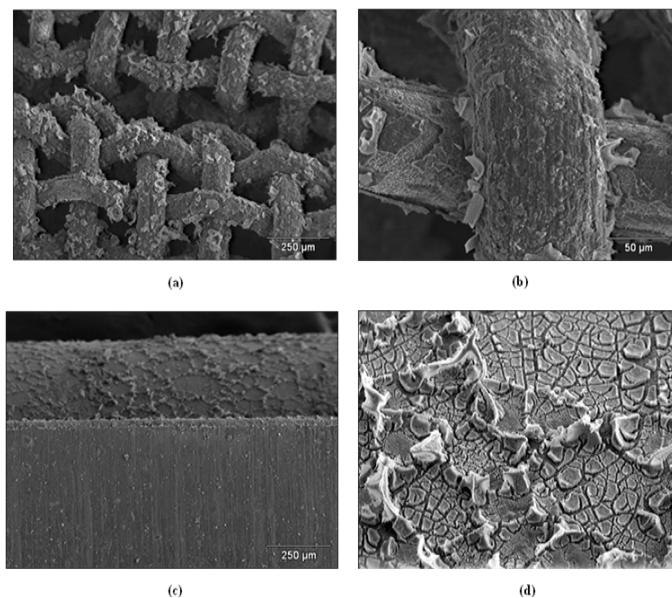


Fig. 4: Perovskita LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ soportada en estructuras metálicas: (a) Malla de acero inoxidable aumento 100X; (b) Malla de acero inoxidable aumento 500X; (c) Malla FeCrAlloy® aumento 100X; (d) Malla FeCrAlloy® aumento 500X.

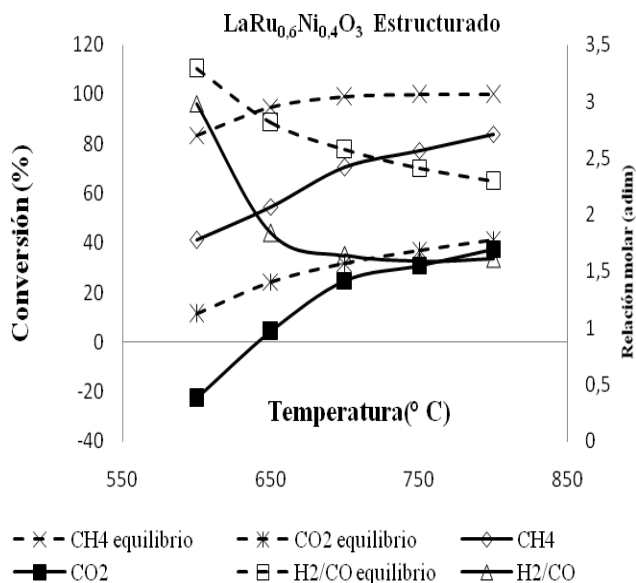
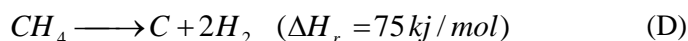
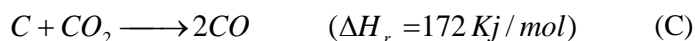
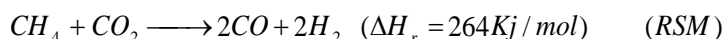
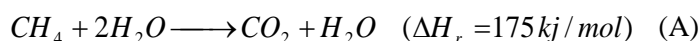
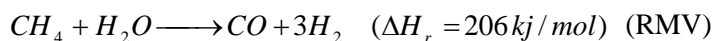
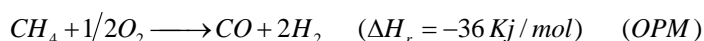
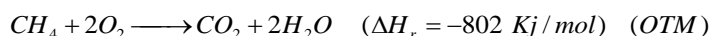


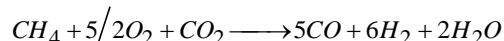
Fig. 5: Efecto de la temperatura sobre la Reformación Autotérmica de Metano con adición de CO₂.

El barrido de relación molar CH₄/CO₂ se llevó a cabo a 750°C con el mismo catalizador del barrido de temperatura en un intervalo de 1 a 4. Los resultados mostrados en la Figura 6 indican un efecto positivo de la adición de CO₂ sobre la conversión de CH₄ y CO₂, en tanto que la relación molar H₂/CO disminuye. La selectividad a H₂ presentó un máximo para la relación molar CH₄/CO₂ de 3, mientras que la selectividad hacia CO presentó un continuo descenso a medida que aumenta la relación CH₄/CO₂.

A partir de la combinación de las reacciones posibles en el sistema estudiado representadas por las siguientes ecuaciones:



se puede obtener un esquema que puede predecir los resultados experimentales. De este modo sumando las reacciones (RMV)+(RSM)+(OPM)+(OTM)+(B) se obtiene como reacción total:



Esta reacción posee un valor de H₂/CO igual a 6/5 cercano al valor experimental encontrado de 1.56.

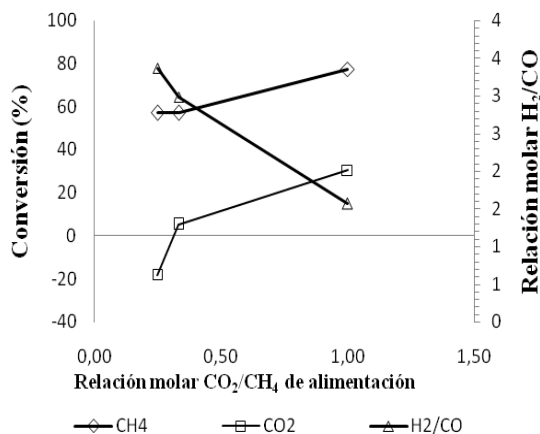


Fig. 6. Efecto de la relación molar de CH₄/CO₂ de alimentación sobre la reacción auto-térmica de Metano con adición de CO₂.

Basados en el hecho de que las reacciones de oxidación total y parcial están favorecidas cinética y termodinámica-

mente³², se asume que se llevan a cabo antes de llegar al lecho catalítico, de este modo al llegar los gases a la superficie del catalizador, el O₂ se ha consumido totalmente produciendo CO₂ y H₂O, aumentando la temperatura debido al calor liberado. Para la relación CH₄/CO₂ de 1, la cantidad de CO₂ alimentado es mayor que la de O₂ y H₂O, promoviendo las reacciones (RSM) y (B). La reformación con vapor (RMV) y la seca (RSM) se ven favorecidas al aumentar la temperatura dada su endotermicidad y por la presencia del catalizador. Para relaciones CH₄/CO₂ mayores de 1, la cantidad de CO₂ introducida al sistema disminuye, manteniéndose constante el CO₂ producido por combustión total ya que la relación CH₄/O₂ de la alimentación se mantiene constante. El efecto neto es que la presión parcial de CO₂ disminuye desfavoreciendo las reacciones (RSM) y (B), lo que origina la disminución en la conversión de CH₄ y CO₂ tal como es observado. La disminución de la relación H₂/CO al aumentar la cantidad de CO₂ alimentada al sistema, se debe a que se favorece la reformación seca (RSM) en comparación a la reformación con vapor (RMV), siendo la relación H₂/CO de la primera reacción menor en comparación a la segunda reacción, a su vez también se ve favorecida la reacción (B) donde se consume H₂. La relación molar CH₄/CO₂ de 1 se selecciono como la mejor ya que las conversiones de CH₄ y CO₂ son altas y se produce un gas de síntesis con buena proporción de H₂.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación, temperatura de reacción 750°C y relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂/H₂O igual a 1/1/0,5/0,83, se realizaron pruebas de estabilidad con el óxido tipo perovskita LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ en polvo y soportado en estructuras metálicas de acero inoxidable 316 de 100 mesh durante 24 horas. Los resultados de estas experiencias se presentan en la Figura 7.

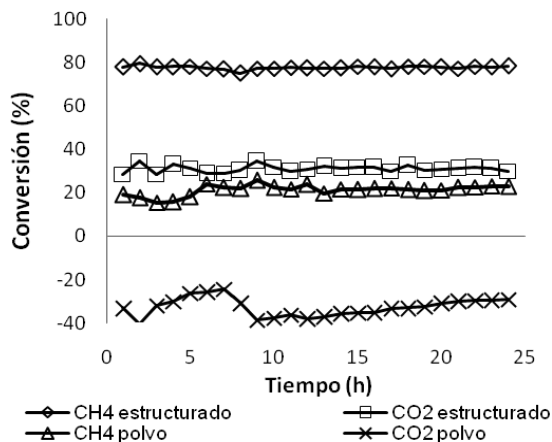


Fig. 7. Conversiones de CH₄ y CO₂ sobre catalizadores LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ en polvo y estructurados.

El catalizador soportado sobre la estructura metálica presenta una gran estabilidad, ya que las conversiones de CH_4 y de CO_2 se mantienen prácticamente constantes en el tiempo. Al finalizar la reacción se observaron solo pequeñas cantidades de carbón sobre las estructuras. La observación de la formación de carbón fue verificada por los estudios de microscopía electrónica sobre las estructuras, mediante la realización de análisis químico por EDX. El incremento de la actividad catalítica en el catalizador estructurado puede ser atribuido, a una propagación más uniforme a través del lecho catalítico del calor que es liberado por las reacciones exotérmicas que luego es aprovechado por reacciones endotérmicas, disminuyendo así la formación de puntos fríos y calientes sobre la superficie del catalizador. Por otra parte la forma de la estructura permite una mayor área de contacto entre el catalizador y los reactivos, disminuyendo problemas de transferencia de masa que se pueden generar cuando se emplea el catalizador en forma de polvo.

El catalizador en polvo a pesar de mostrar buena estabilidad con el transcurso del tiempo, presentó muy poca actividad, arrojando conversiones de CH_4 de alrededor de 20% y negativas para el CO_2 , lo que permite pensar que solo se están llevando a cabo las reacciones de oxidación total y parcial (OTM) y (B) respectivamente. El hecho de que se esté llevando a cabo la reacción (OTM) incrementa la cantidad de CO_2 en el sistema, lo que lleva a obtener conversiones negativas de éste reactante ya que éste se está produciendo y no consumiendo. Al realizar análisis químico a una muestra de éste polvo por Microscopía Electrónica de Barrido, se observó la presencia de azufre en la estructura perovskítica, por lo que se piensa que esto pudo haber sido la razón de la poca actividad presentada por el sólido.

En las pruebas catalíticas con el sólido $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ soportado sobre estructuras de acero inoxidable 316 de 100 mesh a las condiciones de temperatura y relación molar de alimentación óptimas encontradas en éste trabajo de investigación, se obtuvieron conversiones de CH_4 alrededor de 30 % y conversiones negativas de CO_2 , lo que lleva a pensar que solo se están llevando a cabo las reacciones de oxidación total (OTM) y parcial (OPM) tal y como se explicó anteriormente para las corridas del catalizador $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ en polvo. Sin embargo, durante las corridas de estas pruebas se observaron errores en los cromato-gramas arrojados por el sistema de análisis, lo que llevo a pensar que el gas que se inyectaba en el cromatógrafo llevaba trazas de agua, lo que pudo haber ocasionado descalibración en el sistema de análisis, arrojando resultados dudosos, por lo que no se pudo determinar el efecto de la sustitución parcial del Lantano por el Calcio.

Conclusiones

- El método de síntesis empleado, SOL-GEL, permitió obtener óxidos tipo Perovskitas de diversas composicio-

nes metálicas, con un alto grado de homogeneidad, cristalinidad y pureza.

- La técnica de rayos X, permitió observar cambios estructurales en los sólidos sintetizados en estado fresco y después de reacción, observándose luego de reacción los picos correspondientes a Rutenio (Ru) y Níquel (Ni) metálico, así como también sus óxidos correspondientes y dioxomonocarbonato de Lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).
- El uso de estructuras de acero inoxidable 316 de 100 mesh, como soportes del sólido $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$, tuvo una influencia positiva en su actividad catalítica, incrementando tanto la conversión de Metano como la de Dióxido de Carbono, en la reformación autotérmica de Metano con adición de CO_2 , con respecto a esta misma reacción pero con el catalizador en polvo. Las condiciones óptimas de operación determinadas fueron, una temperatura de reacción de $750\text{ }^\circ\text{C}$ y una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ igual a 1/1/0,5/0,83.
- En función del barrido de relaciones molares, se observó una influencia positiva de la adición de dióxido de carbono en la reformación autotérmica de Metano, ya que la conversión de Metano y Dióxido de Carbono aumentó con el incremento de la cantidad de dióxido en la corriente de alimentación. Adicionalmente se observó una disminución en la selectividad hacia el Monóxido de Carbono, sin embargo, no se apreció una influencia clara en la selectividad hacia el Hidrógeno.

Agradecimiento

Al CDCH de la UCV por el financiamiento de esta investigación. Al Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la UCV.

Referencias

1. A Raju, Ch Park, J Norbeck. Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming. **Fuel Process. Technol.**, **90(2)** 330-336 (2009).
2. X Song, Z Guo. Technologies for direct production of flexible H_2/CO synthesis gas. **Energy Convers. Manage.**, **47(5)** 560-569 (2006).
3. J Xu, C Yeung, J Ni, F Meunier, N Acerbi, M Fowles, S Tsang. Methane steam reforming for hydrogen production using low water-ratios without carbon formation over ceria coated Ni catalysts. **Appl. Catal., A** **345(2)** 119-127 (2008).
4. M Li, G Xu, Y Tian, L Chen, H Fu. Carbon Dioxide Reforming of Methane Using DC Corona Discharge Plasma Reaction. **J. Phys. Chem. A**, **108(10)**, 1687-1693 (2004).

5. K Nagaoka, K Seshan, K Aika, J Lercher. Carbon Deposition during Carbon Dioxide Reforming of Methane-Comparison between Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂. **J. Catal.**, **197(1)** 34-42 (2001).
6. M Souza, M Schmal. Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts. **Appl. Catal.**, **A 255(1)** 83-92 (2003).
7. J Gao, Z Hou, X Liu, Y Zeng, M Luo, X Zheng. Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂. **Int. J. Hydrogen Energy**, **34(9)** 3734-3742 (2009).
8. H Roh, K Koo, W Yoon. Combined reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts to produce synthesis gas for gas to liquid (GTL) process. **Catal. Today**, **146(1-2)**, 71-75 (2009).
9. Y Li, Y Wang, Z Zhang, X Hong, Y Liu. Oxidative reformings of methane to syngas with steam and CO₂ catalyzed by metallic Ni based monolithic catalysts. **Catal. Commun.**, **9(6)**, 1040-1044 (2008).
10. V Choudhary, K Mondal. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst. **Appl. Energy**, **83(9)**, 1024-1032 (2006).
11. H Roh, K Koo, U Joshi, W Yoon. Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane Over Ni-Ce-ZrO₂ Catalysts for Gas to Liquids (GTL). **Catal. Lett.**, **125(3/4)**, 283-288 (2008).
12. S Park, K Chun, W Yoon, S Kim. Autothermal reforming of methane to syngas using co-precipitated Ni-(La₂O₃)_x-(ZrO₂)_{1-x} catalyst. **Res. Chem. Interm.**, **34(8/9)**, 781-786 (2008).
13. K Koo, H Roh, Y Seo, D Seo, W Yoon, S Park. A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO-Al₂O₃ catalyst for gas to liquids (GTL) process. **Int. J. Hydrogen Energy**, **33(8)**, 2036-2043 (2008).
14. J Gao, Z Hou, X Liu, Y Zeng, M Luo, X Zheng. Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂. **Int. J. Hydrogen Energy**, **34(9)**, 3734-3742 (2009).
15. M Simeone, L Salemme, D Scognamiglio, C Allouis, G Volpicelli. Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst. **Int. J. Hydrogen Energy**, **33(4)**, 1252-1261 (2008).
16. Y Li, Y Wang, X Zhang, Z Mi. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. **Int. J. Hydrogen Energy**, **33(10)**, 2507-2514 (2008).
17. N Amin, T Yaw. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas. **Int. J. Hydrogen Energy**, **32(12)**, 1789-1798 (2007).
18. C Huang, A T-Raissi. Thermodynamic analyses of hydrogen production from sub-quality natural gas: Part II: Steam reforming and autothermal steam reforming. **J. Power Sources**, **163(2)**, 637-641 (2007).
19. M Goldwasser, M Rivas, E Pietri, M Pérez-Zurita, M Cubeiro, A Grivobal-Constant, G Leclercq. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, **228(1-2)**, 325-331 (2005).
20. E Arendt, A Maione, A Klisinska, O Sanz, M Montes, S Suarez, J Blanco, P Ruiz. Structuration of LaMnO₃ perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion. **Appl. Catal.**, **A, 339(1)**, 1-14 (2008).
21. G Valderrama, A Kiennemann, M Goldwasser. La-Sr-Ni-Co-O based perovskite-type solid solutions as catalyst precursors in the CO₂ reforming of methane. **J. Power Sources**, **195(7)**, 1765-1771 (2010).
22. I Rivas, J Alvarez, E Pietri, M Pérez-Zurita, M Goldwasser. Perovskite-type oxides in methane dry reforming: Effect of their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host. **Catal. Today**, **149(3-4)**, 388-393 (2010).
23. S Choi, S Moon. Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming. **Catal. Today**, **146(1-2)**, 148-153 (2009).
24. J Ryu, K Lee, H La, H Kim, J Yang, H Jung. Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming. **J. Power Sources**, **171(2)**, 499-505 (2007).
25. P Wu, X Li, S Ji, B Lang, F Habimana, C Li. Steam reforming of methane to hydrogen over Ni-based metal monolith catalysts. **Catal. Today**, **146(1-2)**, 82-86 (2009).
26. A Majid, J Tunney, S Argue, D Wang, M Post, J Margeson. Preparation of SrFeO_{~2.85} perovskite using a citric acid assisted Pechini-type method. **J. Alloys Compd.**, **398(1-2)**, 48-54 (2005).
27. [http://www.sulzerchemtech.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-232/Structure Packing](http://www.sulzerchemtech.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-232/Structure%20Packing). Consultado 21/1/2010).
28. V Meille. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Appl. Catal.**, **A, 315**, 1-17 (2006).
29. M Goldwasser, M Rivas, M Lugo, E Pietri, J Pérez-Zurita, M Cubeiro, A Grivobal-Constant, G Leclercq. Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. **Catal. Today**, **107-108**, 106-113 (2005).
30. A Slagtern, Y Schuurman, C Leclercq, X Verykios, C Mirodatos. Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst. **J. Catal.**, **172(1)**, 118-126 (1997).
31. M Goldwasser, M Rivas, E Pietri, M Pérez-Zurita, M Cubeiro, L Gingembre, L Leclercq, G Leclercq. Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd). **Appl. Catal.**, **A 255(1)**, 45-57 (2003).
32. O Ding, S Chan. Water-gas shift assisted autothermal reforming of methane gas—transient and cold start studies. **Int. J. Hydrogen Energy**, **34(1)**, 270-284 (2009).