

---

## Estructura perovskita como precursor de catalizadores bimetalicos de Rh y Ni usados en el reformado húmedo de etanol

Hernández Martínez, Asiel<sup>1\*</sup>, Lopez, Eduardo<sup>2</sup>, Cadús, Luis E.<sup>1</sup>, Agüero, Fabiola N.<sup>1</sup>

*1 Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL - CONICET, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia. Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Argentina*

*2 Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), UNS – CONICET, 8000, Bahía Blanca, Argentina*  
[asielhernandezmartinez@gmail.com](mailto:asielhernandezmartinez@gmail.com)

**Palabras Claves:** Producción de hidrógeno, Reformado de etanol, catalizadores bimetalicos Rh Ni, Perovskitas

---

### Resumen

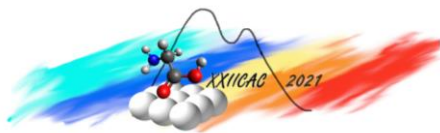
Se lograron sintetizar catalizadores bimetalicos de Rh y Ni por el método del citrato a partir de una estructura tipo perovskita  $\text{LaAl}_{1-x-y}\text{Rh}_x\text{Ni}_y\text{O}_3$  (con  $x=0;0.02;0.03;0.05$   $y=0.05;0.2$ ). La inclusión del Rh en la estructura es admitida más fácilmente en menores cantidades mientras que para la mayor (0.05) no se evidencia aumento del volumen de celda. Se observó que la inclusión de Rh disminuye la temperatura de reducción de Ni. Esto se refleja en el rendimiento catalítico donde los catalizadores que tienen solo Ni son menos eficientes. Cuando se introduce, inclusive, la mínima cantidad de Rh (0.02) se ve magnificada la producción de  $\text{H}_2$ . A partir del análisis de la distribución de productos se puede concluir que los catalizadores con bajo contenido de Rh conducen las reacciones por un camino con preferencia por la metanación y Water Gas Shift Reversa. El catalizador que mostró mejores resultados fue  $\text{LaAl}_{0.78}\text{Rh}_{0.02}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ . En este caso la preferencia entre el conjunto de reacciones fue un reformado de metano. Este catalizador resultó estable durante 24h y se observó una baja acumulación superficial de carbón lo cual evita un posible envenenamiento.

---

### Abstract

Bimetallic catalysts were synthesized by citrate method in base to a perovskite type structure  $\text{LaAl}_{1-x-y}\text{Rh}_x\text{Ni}_y\text{O}_3$  (with  $x=0;0.02;0.03;0.05$   $y=0.05;0.2$ ). Rh inclusion into the structure is easily admitted in lower quantities while for the higher (0.05) a volume cell was not evidenced. TPR shown that Rh inclusion lowers the reduction temperature. This was reflected on catalytic performance where catalyst with only Ni are less efficient. When Rh is introduced, even at the lower quantity (0.02), hydrogen production is magnified. From the analysis of product distribution can be concluded that catalyst with absent or lower Rh content conduct reactions to a way with preference for methanation and Reverse Water Gas Shift. The catalyst with better results was  $\text{LaAl}_{0.78}\text{Rh}_{0.02}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ . For this case the preferred reaction is methane reforming. This catalyst was stable for the 24h test and a lower surface carbon accumulation was observed which avoid possible poisoning.

---



## Introducción

En el sector industrial, el hidrógeno es mayormente usado como un material de refinamiento, para tratar metales, como reactivo en la producción de fertilizantes así como en el tratamiento de alimentos[1]. El hidrógeno también se usa como combustible en autos y la mezcla  $H_2/O_2$  se usa como propulsor en la industria aeroespacial. Recientemente el hidrogeno ha sido usado para generar electricidad en las celdas de combustible a través de reacciones electroquímicas[2–4].

El hidrógeno se puede producir con el uso de recursos renovables o combustibles fósiles mediante el reformado de vapor. El reformado de alcoholes es un método ampliamente estudiado para obtener hidrógeno. Sin embargo, en la actualidad continúan reportándose investigaciones[5–7]. La novedad radica en diseñar un catalizador que permita un alto rendimiento a hidrógeno, favoreciendo la reacción en la cual se produce, minimizando la producción de otras especies como metano y monóxido de carbono que pueden afectar su desempeño mediante el envenenamiento del catalizador por la deposición de carbón.

Las Perovskitas son óxidos mixtos que pueden en, condiciones de reacción, mostrar una gran movilidad de oxígeno de la red, lo cual puede ser beneficioso para remover el carbón que se deposita en la superficie durante la reacción catalítica[8]. Los catalizadores a base de Ni son propensos a la formación de carbono, lo que conduce a una rápida desactivación catalítica[9]. Metales preciosos como el rodio se siguen estudiando en reformado debido a la alta actividad catalítica que presentan y que son poco propensos a la formación de carbón[10].

Es por esto que este trabajo propone estudiar el uso de catalizadores bimetálicos basados en Rh y Ni a partir de la perovskita  $LaAl_{1-x-y}Rh_xNi_yO_3$  (con  $x=0;0.02;0.03;0.05$  y  $y=0.05;0.2$ ) para estudiar su rendimiento catalítico y el efecto promotor del Rh en la reacción de reformado de etanol.

## Experimental

### *Síntesis*

El método de síntesis empleado es el método del citrato. Se disolvieron en la menor cantidad de agua posible los precursores en forma de nitratos (La, Al, Rh y Ni), se adicionaron a una solución de ácido cítrico 10% en exceso al número de equivalentes atómicos y se evaporó la disolución a 65 °C hasta formar un gel. Este se dejó en estufa de vacío hasta obtener una esponja que quedó a 100 °C toda la noche y posteriormente se calcinó hasta 800 °C a 3 °C/min.

### *Caracterización y ensayo catalítico*

El análisis de termogravimetría se realizó en termobalanza Shimadzu DTG-60 usando 5 mg de la muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C en atmósfera de aire a un flujo de 50 mL/min.

Las medidas de difracción de rayos x se realizaron en el rango de  $2\theta$  (10°-80°) por pasos de 0.05°/min empleando radiación  $K\alpha$  de cobre con filtro de níquel ( $\lambda=0.15418$  nm). El difractómetro empleado fue un Rigaku modelo Ultima IV. Posteriormente se llevaron a cabo análisis a través del ajuste a un modelo por el método de Rietveld.

El análisis de reducción a temperatura programada (RTP) se realizó en un reactor tubular de cuarzo con detector de conductividad térmica (TCD). La mezcla reductora fue de 5 %  $H_2/N_2$  con un flujo de 30 mL/min. La temperatura llegó hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min.

La superficie específica se determinó por el método BET empleando isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un sortómetro Micromeritics Gemini V.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en una unidad completamente automática (Microactivity Effi Micromeritics). La mezcla líquida se inyectó con una bomba de cromatografía líquida de alto desempeño (Gilson 307). El reactor utilizado fue de acero inoxidable con diámetro interno de 9 mm con calentamiento mediante un horno eléctrico. La temperatura se controló con una termocopla tipo K dentro del lecho catalítico. Los compuestos condensables fueron colectados por medio de un condensador a 10

°C usando un dispositivo en base al efecto Peltier. La fracción no condensable se cuantificó en un cromatógrafo de gases (HP 4890D) usando columnas Porapak QS-AW y Tamiz Molecular 5 Å y un detector de conductividad termica (TCD).

## Resultados y discusión

Los difractogramas obtenidos del ensayo de Difracción de Rayos X de todos los catalizadores se muestran en la figura 1. Como se puede observar la estructura tipo perovskita muestra alta cristalinidad y las líneas de difracción fueron identificadas con las correspondientes a la fase  $\text{LaAlO}_3$  (Crystallography Open Database ID: 2206576).

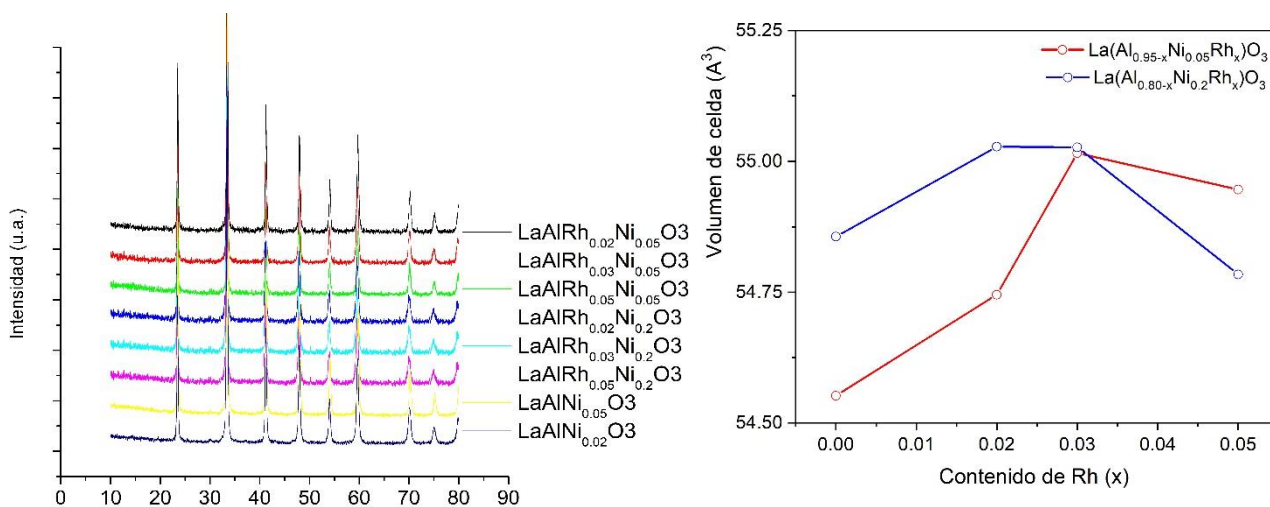


Figura 1: Difractogramas de los catalizadores y variación del volumen de celda con el contenido de Rh

No se observaron líneas de difracción correspondientes a las fases segregadas de lantano, aluminio, níquel o rodio indicando alta pureza, aunque no pueden descartarse impurezas muy pequeñas en cristales altamente dispersos.

En la variación del volumen de celda se observa que los catalizadores que tienen mayor contenido de Ni tienen mayor volumen de celda. Con la inclusión de Rh se observa que este volumen que va en aumento, como era de esperarse, no sigue aumentando para la mayor cantidad de Rh (0.05), evidenciando que hay parte del catión que no entra en la estructura.

**Tabla 1:** Composición de los catalizadores.

Catalizador	SBET (m <sup>2</sup> /g)
$\text{LaAl}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$	3.421
$\text{LaAl}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	6.265
$\text{LaAlRh}_{0.02}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$	5.463
$\text{LaAlRh}_{0.03}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$	4.582
$\text{LaAlRh}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$	3.819
$\text{LaAlRh}_{0.02}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	4.236
$\text{LaAlRh}_{0.03}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	5.326
$\text{LaAlRh}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	5.852

Las fases obtenidas no modificaron la morfología de los sólidos debido a que las superficies específicas resultaron similares (Tabla 1) Para analizar la inclusión tanto del Rh como del Ni en la estructura perovskita base se realizaron medidas de reducción a temperatura programada (RTP).

En la figura 2 se observan los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos que no difieren mucho de los monometalicos. Los catalizadores a base de Ni muestran una señal principal alrededor de los 390 °C y un hombro con una segunda señal de reducción sobre los 440 °C. La introducción de Rh en la estructura provoca una disminución de alrededor de 50 °C en la temperatura de reducción de la señal principal. Esta diferencia es producto de la presencia de nanocristales  $RhO_x$  con diferentes tamaños.

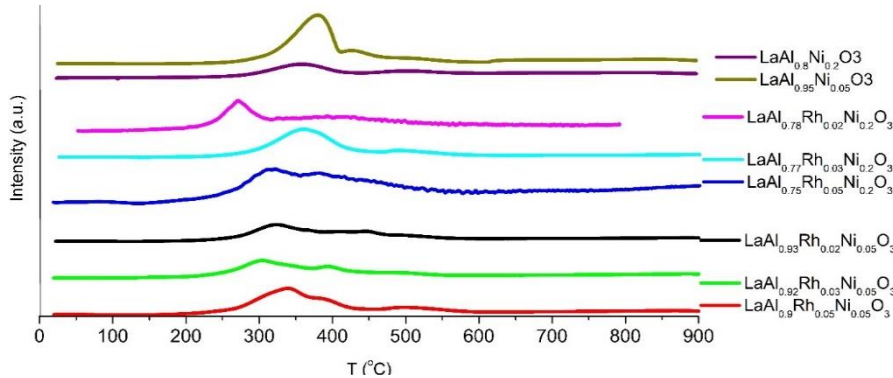


Figura 2: Perfiles de reducción a temperatura programada

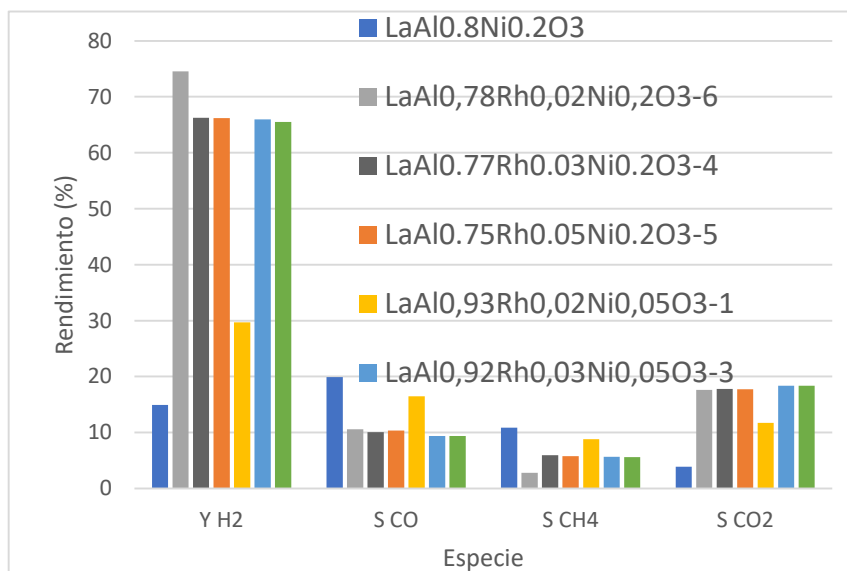


Figura 3: Rendimiento de los catalizadores en estudio

obtuvieron resultados similares. Según esta distribución de productos se plantea una etapa dominante en Water Gas Shift (WGS) reversa y al mismo tiempo metanación.

El catalizador con la mayor producción de hidrógeno fue  $LaAl_{0.78}Rh_{0.02}Ni_{0.2}O_3-6$  y a su vez presentó los menores valores de producción de  $CH_4$ . Adicionalmente la producción de CO se vio reducida. Es por esto que se intuye un reformado de metano como producción adicional de hidrógeno. No se observó presencia de acetaldehído, etano o etileno, que son los precursores de carbón más comunes.

Los catalizadores  $LaAl_{0.77}Rh_{0.03}Ni_{0.2}O_3$ ,  $LaAl_{0.75}Rh_{0.05}Ni_{0.2}O_3$ ,  $LaAl_{0.77}Rh_{0.03}Ni_{0.05}O_3$  y  $LaAl_{0.77}Rh_{0.05}Ni_{0.05}O_3$  tuvieron un compartamiento similar. La principal diferencia con el mejor resultado radica en una menor producción de hidrógeno y mayor de  $CH_4$  lo que indica un camino a través de la metanación donde se consume hidrógeno.

Si bien los catalizadores no se desactivaron durante el tiempo del ensayo es necesario caracterizarlos post reacción para analizar la posible formación de carbón.

Estas características observadas generan diferencias en la actividad catalítica. El ensayo catalítico de reformado de etanol en promedio de 6 h se muestra en la figura 3. El catalizador sin Rh y con el menor contenido de Ni no se presenta debido a una prematura desactivación. En general se alcanzó una conversión total de etanol en todos los casos con una elevada producción de  $H_2$  en torno al 70%. Es interesante notar que el catalizador  $LaAl_{0.8}Ni_{0.2}O_3$  tuvo la menor producción de  $H_2$  y al mismo tiempo exhibió la mayor producción de CO y  $CH_4$ . Para el catalizador  $LaAl_{0.93}Rh_{0.02}Ni_{0.05}O_3$  se

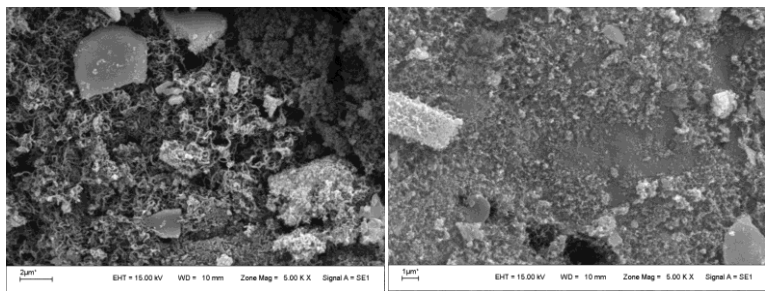


Figura 4: SEM de  $\text{LaAl}_{0.92}\text{Rh}_{0.03}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$  y  $\text{LaAl}_{0.78}\text{Rh}_{0.02}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$

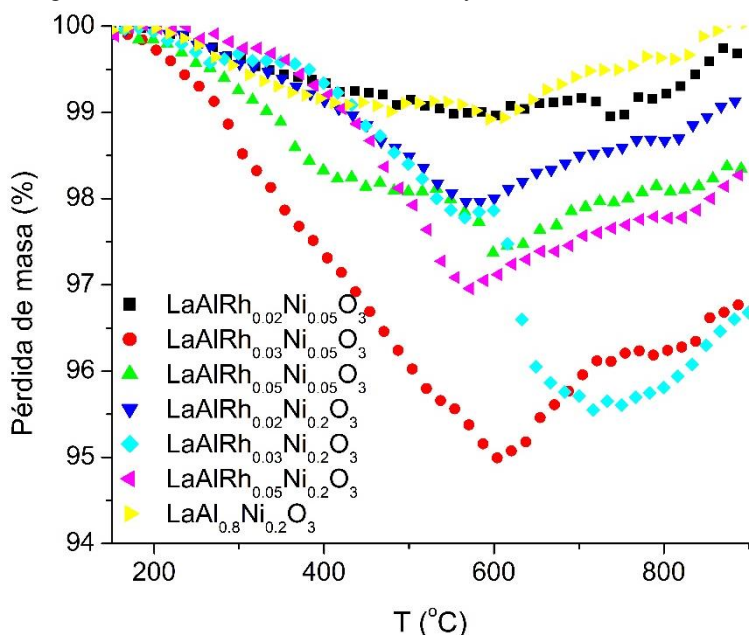


Figura 5: TGA de los catalizadores

Para evaluar la estabilidad del catalizador que mejor rendimiento ( $\text{LaAl}_{0.78}\text{Rh}_{0.02}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ) tuvo en 6h se realizó un test en 24h (figura 6) en las mismas condiciones que a 6h. El catalizador presentó una conversión completa de etanol y una estabilidad considerable durante todo el ensayo comparada con el ensayo de estabilidad de Rh/LaCeAlO<sub>3</sub> el cual se desactivó, perdiendo actividad catalítica, en las mismas condiciones. La producción de H<sub>2</sub> se mantuvo por encima del 70% mientras que se obtuvieron bajos niveles de CH<sub>4</sub> y CO, 11 y 3 % respectivamente. Etileno, acetaldehído y etanol sin convertir no fueron detectados en la fase líquida para este ensayo. Se ha reportado que la estabilidad catalítica se atribuye al aumento en el grado de reducción, aumento de dispersión y formación de aleaciones Ni-Rh[13]. Esto también se puede corroborar en este trabajo a partir de los resultados de caracterización obtenidos.

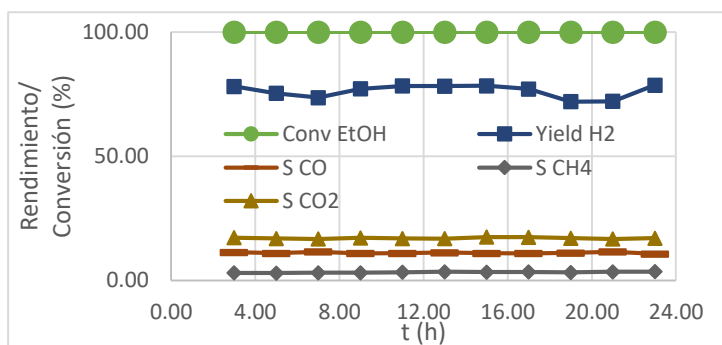
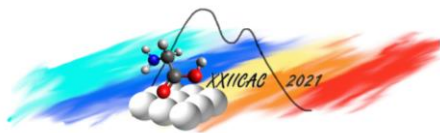


Figura 6: Ensayo de estabilidad en 24h

A continuación, se muestran micrografías electrónicas de barrido post test catalítico s y el ensayo de termogravimetría (TGA) de los catalizadores empleados. La primera micrografía corresponde al catalizador con menor contenido Ni ( $\text{LaAl}_{0.92}\text{Rh}_{0.03}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ ) y se observa una gran cantidad de filamentos de carbón.

Esto es también observado mediante TGA donde se observa una abrupta pérdida de masa hasta los 600°C. No es posible acertar si el tipo de carbón llega a ser grafitico o no ni que porcentaje representa debido a que por encima de esa temperatura se evidencia una ganancia de masa correspondiente a la oxidación del Ni. La otra micrografía es del catalizador con los mejores resultados ( $\text{LaAl}_{0.78}\text{Rh}_{0.02}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ) y prácticamente no se observan fibras de carbono o al menos en una etapa de crecimiento inferior dado que el TGA muestra una pérdida de masa correspondiente al carbón, pero menor que para el catalizador  $\text{LaAl}_{0.92}\text{Rh}_{0.03}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ .



## Conclusiones

En el presente trabajo se logró sintetizar un paquete de catalizadores de Ni y Rh, con diferente carga, a partir de una estructura tipo perovskita de alta pureza. Todos los catalizadores mostraron conversión completa de la mezcla etanol/agua. El ensayo catalítico arrojó que el rendimiento está relacionado de manera directa con la presencia de Rh en los catalizadores de Ni. Una pequeña cantidad de Rh es suficiente para activar la superficie y logra una elevada y estable producción de H<sub>2</sub>. El catalizador que mejor rendimiento presentó fue LaAl<sub>0,78</sub>Rh<sub>0,02</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> alcanzando un 74.5 % y la producción más baja de metano. Se podría inducir a partir de los resultados obtenidos que la principal vía de reacción contiene al reformado de metano contribuyendo a la producción de H<sub>2</sub>. El proceso se vería afectado por la preferencia a reacciones como Reverse Water Gas Shift (RWGS) y metanación, procesos donde se consume H<sub>2</sub> como reaccionante.

## Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias al aporte financiero de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (ANPCyT), la Universidad Nacional de San Luis, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina y la contribución de E. Illicheta en los ensayos de estabilidad.

## Referencias

- [1] A.M. Abdalla, S. Hossain, O.B. Nisfindy, A.T. Azad, M. Dawood, A.K. Azad, *Energy Convers. Manag.* 165 (2018) 602–627.
- [2] A. Velazquez Abad, P.E. Dodds, in: *Production of Hydrogen, Encycl. Sustain. Technol.*, Elsevier, 2017: pp. 293–304.
- [3] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866.
- [4] S. Liu, J. Zhu, M. Chen, W. Xin, Z. Yang, L. Kong, in: *Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system*, *Int. J. Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, 2014: pp. 13128–13135.
- [5] P. Yang, N. Li, J. Teng, J. Wu, H. Ma, *J. Rare Earths.* (2019).
- [6] C. Ruocco, B. de Caprariis, V. Palma, A. Petrullo, A. Ricca, M. Scarsella, P. De Filippis, *J. CO2 Util.* 30 (2019) 222–231.
- [7] P.K. Yadav, T. Das, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 1659–1670.
- [8] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L. V Mattos, F.B. Noronha, *J. Catal.* 268 (2009) 268–281.
- [9] H. Wang, S. Zaidi, in: *Catalyst Development for CO2 Activation to Produce Syn-Gas through CO2 Reforming of CH4: Mitigation of Carbon Formation on Ni-Based Catalysts*, *New Futur. Dev. Catal.*, Elsevier B.V., 2013: pp. 455–479.
- [10] A. Zarei Senseni, M. Rezaei, F. Meshkani, *Chem. Eng. Res. Des.* 123 (2017) 360–366.
- [11] J. Kugai, S. Velu, C. Song, *Catal. Letters.* 101 (2005) 255–264.
- [12] A. Le Valant, N. Bion, F. Can, D. Duprez, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environmental.* 97 (2010) 72–81.
- [13] S. Katheria, G. Deo, D. Kunzru, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2019) 308–318.