

**Síntesis de catalizadores metálicos a partir de la perovskita tipo
LaNi_{0.38}B(Fe,Ti,Al)_{0.62}O_{3-δ}: influencia del sitio B en la exsolución del Ni y su
comportamiento durante la reacción de reformado de etanol con vapor para la
producción de hidrógeno**

Correa-Muriel Daniela^{1*}, Osorio-Vargas Paula¹, Bideperripe Hernán¹, Lick Ileana D.¹, Casella Mónica L.¹

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

danielacorrea@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: PEROVSKITAS, EXSOLUCIÓN, REFORMADO, HIDRÓGENO, NÍQUEL

RESUMEN

En el presente estudio se sintetizaron catalizadores metálicos de Ni a partir de las perovskitas tipo LaNi_{0.38}B_{0.62}O_{3-δ} (donde B= Ti, Al, Fe) mediante el método de exsolución, a dos temperaturas diferentes, 500 y 750°C, con el fin de evaluar tanto la influencia de la naturaleza química del sitio B, como la temperatura de reducción en la tendencia de exsolución de Ni⁰ y su actividad catalítica en la reacción de reformado de etanol con vapor. La caracterización por Difracción de Rayos X (DRX), demostró la formación de las perovskitas dopadas y confirmaron la exsolución de Ni después de la reducción. Estos resultados sugieren que la difusión del Ni se vio favorecida por la presencia de cationes reducibles en el sitio B, los cuales podrían promover la formación de vacancias de oxígeno. Entre los catalizadores evaluados, se observó que los catalizadores reducidos de LaNi_{0.38}Ti_{0.62}O_{3-δ} y LaNi_{0.38}Al_{0.62}O_{3-δ} reducido a 750°C exhibieron los mayores rendimientos a H₂.

Introducción

El uso del petróleo y el gas natural como fuentes de energía a nivel global han traído como consecuencia una alta acumulación de CO₂ en la atmósfera y la inevitable disminución de los combustibles fósiles. Por ello, es imprescindible apostar por otras fuentes de energías renovables, dentro de las cuales, el hidrógeno se proyecta como una alternativa destacada debido a su alta capacidad energética y su emisión cero como combustible [1]. Uno de los recursos más atractivos para obtener hidrógeno, es la biomasa, de la que se puede obtener un aceite rico en compuestos

oxigenados (alcoholes, ácidos, fenoles y aldehídos), que al ser utilizados en procesos de reformado catalítico con vapor, permite obtener una mezcla gaseosa rica en hidrógeno.

El reformado con vapor es un proceso endotérmico (400 - 800°C), que genera comúnmente H₂, CO, CO₂ y CH₄ en menor proporción. En este proceso ocurren reacciones simultáneas, tanto deseadas (*Water Gas Shift* y Reformado de CH₄), como indeseadas (Descomposición de CH₄, Metanación y Reacción de Boudouard), favorecidas por las características del catalizador. Por esta razón, muchos de los avances en el proceso de reformado catalítico se centran en el desarrollo de catalizadores eficientes y estables que mejoren el rendimiento de hidrógeno y minimicen la formación de subproductos indeseados. En este sentido, las perovskitas (ABO₃) han ganado interés como precursores de catalizadores, ya que, mediante una ruta de preparación conocida como **exsolución**, es posible liberar nanopartículas metálicas desde la red de la perovskita hacia la superficie del catalizador, permitiendo un control del tamaño de las nanopartículas y aumentando su resistencia a la sinterización y a la deposición de carbono, al tener mayor interacción metal-soporte, mejorando así la actividad catalítica y estabilidad [2].

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la naturaleza química del sitio B conformado por cationes con diferentes grados de reducibilidad (Fe, Ti y Al), en una perovskita tipo LaNi_{0.38}B_{0.62}O_{3-δ}, sobre la tendencia de exsolución del Ni⁰ y su influencia en el rendimiento a hidrógeno, en una reacción de reformado de etanol con vapor, como compuesto modelo.

Experimental

Síntesis de catalizadores: Las perovskitas de LaNi_{0.38}B_{0.62}O_{3-δ} (siendo B= Ti, La o Al) fueron preparadas mediante el método de Pechini. Se utilizó La(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Al(NO₃)₃ y Ti[OCH(CH₃)₂]₄ como precursores, junto con etilenglicol y ácido cítrico. Posteriormente, la calcinación fue llevada a cabo a 850°C durante 12 horas. Finalmente, se redujeron a dos temperaturas diferentes, 750°C y 500°C durante 1 h con H₂. Los materiales resultantes se nombraron como: LNB, (B=T (Ti), A (Al) y F (Fe)), y los reducidos como: Ni/LNB-(X), siendo X la temperatura de reducción.

Caracterización de los catalizadores: La estructura cristalina de los precursores y catalizadores reducidos se analizó mediante DRX utilizando un equipo PhilipsPW 1732. Los parámetros de red de las estructuras cristalinas se obtuvieron a través del refinamiento con el método de Rietveld usando el software Fullprof Suite, los picos se ajustaron mediante la función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voig.

Actividad catalítica en el Reformado de Etanol con vapor: Los experimentos de reformado de etanol con vapor, se realizaron en un reactor tubular de acero inoxidable. En cada ensayo catalítico se usaron 100 mg de catalizador (0.2–0.4 mm) diluido con cuarzo molido. La reacción

se realizó a una temperatura de 500°C durante 4 h, con un WHSV de 3.17 gEtOH gcat⁻¹ h⁻¹ y una relación molar etanol:H₂O de 1:3. Los productos gaseosos se analizaron en línea utilizando dos cromatógrafos gaseosos Shimadzu GC-8A y FractoVAP y los productos condensables fueron recogidos en un condensador y se analizaron posteriormente en un GC (SHIMADZU GC-2014).

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Según el análisis de DRX los materiales sintetizados (LNT, LNA y LNF) presentaron estructura tipo perovskita con un alto grado de cristalinidad y sin presencia de otras fases. Las

Tabla 1. Datos cristalográficos del refinamiento de Rietveld de las perovskitas

Catalizador	LNT	LNA	LNF
χ^2	1.83	6.8	2.7
$R_B, R_{exp}, R_p, R_{wp}$	2.40, 11.52, 1.91, 15.6	5.77, 6.96, 18.0, 15.2	3.73, 8.85, 17.0, 14.6
Sistema Cristalino/ Grupo Espacial	Cúbico (Aproximación) <i>Pm3m</i>	Rombo-hédrico <i>R-3c</i>	Cúbico (Aproximación) <i>Pm3m</i>
(a-b-c)/Å	3.9199	5.3908-5.3908- 13.1350	3.8988
(α - β - γ)/°	90	90-90-120	90
Vol. celda/ Å ³	60.23	330.57	59.26
Vol. Celda base datos/ Å ³	60.24	325.56	58.56
Sitios de Wyckoff La, Ni, B, O	1a, 1b, 1b, 3c	6a, 6b, 6b, 18e	1a, 1b, 1b, 3c

tres muestras presentan los picos correspondientes a las fases LaTiO₃ (PDF: 75-0267), LaAlO₃ (COD ID:1521190) y LaFeO₃ (PDF 75-0439). Con el fin de confirmar el

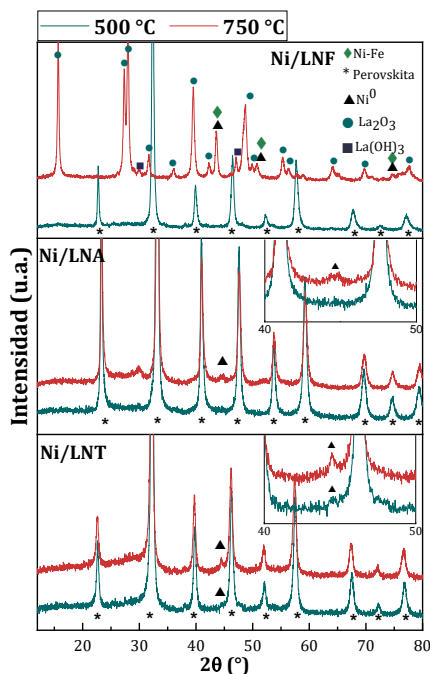


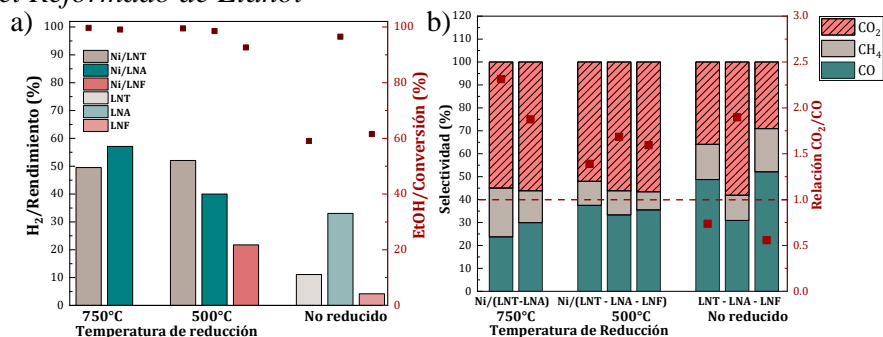
Figura 1: Difractogramas de las perovskitas Ni/LNB reducidas

dopaje en las estructuras, se realizó un refinamiento de Rietveld, encontrándose cambios en el volumen de celda en comparación con la estructura sin dopar reportada, lo que ha sido asociado a la inclusión del Ni como dopante (Tabla 1).

A la temperatura de reducción de 500°C, los 3 catalizadores conservaron su estructura tipo perovskita (Figura 1) y solamente la muestra Ni/LNT-500 presenta una señal correspondiente a Ni⁰ en 44.6° (JCPDS: 01-1258). Lo mismo fue observado para Ni/LNT-750, lo que puede indicar que el Ti favoreció una mayor difusión de los iones de Ni a la superficie [3]. La ausencia del pico de Ni⁰ en el catalizador Ni/LNA-500 y el pequeño pico observado en esta zona en Ni/LNA-750, puede ser atribuida a la naturaleza no reducible del Al, lo cual pudo limitar la difusión del Ni⁰ [4]. En contraste, el catalizador Ni/LNF-750, no conservó la estructura de la perovskita huésped dado que en el difractograma de DRX aparecen líneas de fases oxídicas segregadas. Posiblemente la alta reducibilidad del Fe condujo a una menor estabilidad del material de Fe [14].

Actividad Catalítica en el Reformado de Etanol

Todas las perovskitas estudiadas fueron activas y selectivas para la reacción de interés (Figura 2). Los catalizadores que presentaron mayores rendimientos a H₂ fueron: Ni/LNT-500, Ni/LNT-



Sobre estas muestra el efecto de la temperatura de reducción fue más notorio, en consonancia con los resultados de caracterización presentados. Adicionalmente, se observó un significativo aumento en el rendimiento a H₂ después de la reducción, principalmente sobre las perovskitas de Ti y Fe como se observa en la figura 2a. Con respecto a la selectividad, todos los catalizadores reducidos tuvieron una relación mayor a 1 de CO₂/CO, siendo el catalizador Ni/LNT-750 el que presentó la relación más alta, lo que es indicativo de un favorecimiento de la reacción *Water Gas Shift*. Sin embargo, esta relación también podría atribuirse a la reacción de Boudouard, lo cual está siendo confirmado con la caracterización post-reacción. En los productos condensados detectó acetaldehído, producto de la deshidrogenación del etanol y bajas cantidades de acetona, proveniente de la condensación del acetaldehído.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permitieron visualizar la importancia del sitio B en la tendencia de exsolución del metal en una perovskita. Los cationes con capacidad redox, como el Ti y el Fe, que promueven la formación de vacancias de oxígeno, podrían favorecer la difusión del Ni⁰ para su exsolución, sin embargo, es necesario controlar a temperatura de reducción, para que la perovskita huésped sea estable durante el proceso. La presencia de las partículas metálicas generadas por exsolución favoreció el rendimiento a H₂, lo cual fue evidenciado claramente en los catalizadores de Ti y Fe.

Referencias

- [1] G. Chen, J. Tao, C. Liu, B. Yan, W. Li, X. Li, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 1091–1098.
- [2] D. Papargyriou, D.N. Miller, J.T.S. Irvine, *J Mater Chem A Mater* 7 (2019) 15812–15822.
- [3] K. Kousi, C. Tang, I.S. Metcalfe, D. Neagu, *Small* 17 (2021).
- [4] A. Khalesi, H.R. Arandiyán, M. Parvari, *Ind Eng Chem Res* 47 (2008) 5892–5898