

DISS. ETH NO. 22094

**Structure-performance relationship of rhodium catalysts supported  
on ceria-doped alumina applied in methane steam reforming**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

*RENATA BESSA DUARTE*

Master in Chemical Engineering, Universidade Federal de São Carlos  
(UFSCar)

born on 21.08.1985

citizen of Brazil / Portugal

accepted on the recommendation of

*Prof. Dr. J. A. van Bokhoven, examiner*

*Prof. Dr. C. Müller, co-examiner*

2014

# Abstract

Methane steam reforming (MSR) is the most important reaction for hydrogen production. Hydrogen is extensively used as raw material and is an energy carrier that can be used in fuel cells. Rhodium is one of the most active metals for MSR and it can be supported on alumina, a material with high surface area and porosity. Enhanced catalytic properties are obtained by promoting alumina with rare earth oxides. In this thesis, the structure-performance relationship of MSR over rhodium catalysts supported on alumina promoted with ceria and/or samaria is reported. The influence of the support on the reaction mechanism and on the dispersion of rhodium is described. To gain molecular level structural insight of the catalytic systems, *ex situ* and *in situ* characterization methods were applied. *In situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements combined with on-line mass-spectroscopy (MS) provided the structure of working catalysts, which was correlated to the catalytic performance.

Rhodium catalysts with nanoparticle dispersion were synthesized over alumina and alumina doped with ceria and samaria-ceria. Catalytic tests during MSR revealed higher activity and stability of the promoted catalysts when compared to Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *In situ* XAS showed that the structure of the rhodium particles is a function of temperature and atmosphere and that the changes observed in the catalysts during MSR are more pronounced in the absence of promoters. The support influences the reaction rates by affecting the stability of rhodium nanoparticles and consequentially rhodium dispersion during MSR. The high dispersion of rhodium explains the higher observed reaction rates of the promoted samples. The addition of promoters contributed to the improvement of the thermal stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. STEM micrographs confirmed that particle sintering is the main cause of deactivation of rhodium catalysts with nanoparticle dispersion.

*In situ* XAS measurements at the Ce L<sub>3</sub>-edge were applied to determine the oxidation state of cerium in ceria-promoted Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during MSR to clarify the role of ceria on MSR reaction steps, specifically on the water activation. X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements were performed during MSR at 773 K and under water- and methane-containing atmospheres. A rather

small fraction of ceria is undergoing a redox when switching the atmosphere between methane and water, indicating its involvement in water activation. STEM, X-ray diffraction (XRD) and *in situ* XAS results suggest that the insertion of reduced cerium atoms in the structure of alumina is responsible for its stabilization. Deeper comprehension of the reaction mechanism and of the role of ceria was achieved with the assistance of transient experiments, which were performed in a temporal analysis of products (TAP) reactor with Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ceria-promoted Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Conventional transient pulse experiments with alternating methane/argon and water pulses showed that ceria catalyzes the oxidation of carbon species by water. Methane activation leads to hydrogen and (hydro)carbon deposits on the catalyst. The reactivity of these adspecies over the promoted and non-promoted catalysts decreases with time.

Atomically dispersed rhodium catalysts were synthesized and their stability as function of temperature and during MSR was tested. STEM micrographs showed that the dispersion of the metal depends on the support composition: the absence of promoters led to severe sintering under oxidative, reductive, and MSR atmospheres. Doping with ceria confers partial stability to atomically dispersed rhodium. Higher stability was observed with doping with samaria and ceria. The rate of MSR at 773 K for the ceria-promoted sample was higher than for the samaria-ceria-promoted sample, which in turn was higher than for Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperature programmed oxidation measurements of the catalysts after reaction indicated that strongly adsorbed carbon species deposit on the surface of the samaria-ceria-promoted catalyst. The lower rate observed for the catalyst doped with samaria-ceria in comparison with the catalyst doped with ceria is probably due to carbon deposition originating from the absence of nanoparticles, which are needed for carbon monoxide formation with low activation barrier.

The amount of atomically dispersed rhodium in Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts doped with samaria and ceria was estimated by combining STEM and XAS analysis. Two rhodium precursors were tested in the wet impregnation step: rhodium (I) acetate yielded a higher amount of atomically dispersed rhodium atoms in comparison to rhodium (III) chloride over supports with the same composition. The stability of rhodium improved in the presence of promoters: the addition of samaria and ceria to

the support of a catalysts impregnated with rhodium (I) acetate generates the most stable catalyst with higher amount of atomically dispersed rhodium.

In summary, the research reported here shows that the performance of rhodium catalysts strongly depends on dispersion, which in turn is influenced by the type of metal precursor, support composition, and thermal treatment conditions. Ceria, besides its important role on the stability of alumina and rhodium, is involved in elementary reaction steps of MSR.

The obtained results enlighten a path for the attainment of improved catalysts for MSR. In general, the rates of MSR increase with rhodium dispersion. Nevertheless the absence of rhodium nanoparticles leads to carbon deposition because of the high activation barrier for carbon monoxide formation over atomically dispersed rhodium atoms, demonstrating the crucial importance of controlled dispersion. Atomically dispersed rhodium atoms are highly active for methane activation and therefore, the addition of small amounts of atomically dispersed rhodium to a less costly metal catalyst with nanoparticle dispersion over a support that confers high stability to the metal may result in a highly active and stable catalyst for MSR.

# Zusammenfassung

Methandampfreformierung (MDR) ist die wichtigste Reaktion für Wasserstoffproduktion. Wasserstoff wird in grossem Umfang als Rohstoff verwendet, und ist ein Energieträger der in Brennstoffzellen verwendet werden kann. Rhodium ist eines der aktivsten Metalle für MDR und kann auf Aluminiumoxid geträgert werden, einem Material mit grosser Oberfläche und Porosität. Verbesserte katalytische Eigenschaften werden durch die Promotion von Aluminiumoxid mit Seltenerdoxiden erzielt. Diese Arbeit handelt vom Struktur-Leistungs-Verhältnis von MDR über aluminiumoxidgeträgerten Rhodiumkatalysatoren, die mit Ceroxid und Samariumoxid promoviert werden. Der Einfluss des Trägers auf den Reaktionsmechanismus und die Rhodiumdispersion wird beschrieben. Um Strukturkenntnisse auf molekularer Ebene zu erhalten, wurden *ex situ* und *in situ* Charakterisierungsmethoden angewendet. *In situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie in Kombination mit online Massenspektrometrie offenbart die Struktur des aktiven Katalysators, welche mit der Katalysatorleistung korreliert.

Rhodiumkatalysatoren mit Nanopartikel-Dispersion wurden auf Aluminiumoxid sowie mit Ceroxid und Cer-Samariumoxid dotiertem Aluminiumoxid synthetisiert. Katalytische Tests während MDR zeigten erhöhte Aktivität und Stabilität von promovierten Katalysatoren im Vergleich zu Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *In situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigte, dass die Struktur von Rhodiumpartikeln eine Funktion der Temperatur und der Atmosphäre ist, und dass die beobachteten Veränderungen in der Katalyse von MDR in der Abwesenheit von Promotoren ausgeprägter sind. Das Trägermaterial beeinflusst die Reaktionsrate, indem es die Stabilität der Rhodiumnanopartikel und damit die Rhodiumdispersion während der MDR beeinflusst. Die hohe Dispersion von Rhodium erklärt die grösseren beobachteten Reaktionsraten von promovierten Proben. Die Zugabe von Promotoren trug auch zur verbesserten thermischen Stabilität von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei. Rastertransmissionselektronenmikroskopieabbildungen bestätigten, dass Sintern von Partikeln die Hauptursache für die Deaktivierung von Rhodiumkatalysatoren mit Nanopartikeldispersion ist.

*In situ* Röntgenabsorptionmessungen an der Ce L<sub>3</sub>-Kante wurden verwendet um den Oxidationszustand von Cer in Cer-promoviertem Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

während MDR zu bestimmend und die Rolle von Ceroxid in den Reaktionsschritten von MDR, insbesondere der Wasseraktivierung, zu klären. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopiemessungen wurden während MDR bei 773 K, sowie in Wasser- und Methanhaltigen Atmosphären durchgeführt. Ein Bruchteil des Ceroxids durchläuft einen Redoxcyclus, wenn die Atmosphäre zwischen Wasser und Methan umgeschaltet wird, was ein Indiz für seine Beteiligung an der Wasseraktivierung ist. Rastertransmissionselektronenmikroskopie, Röntgendiffraktion und *in situ* Röntgenabsorption zeigen, dass Insertion von Ceratomen in die Struktur von Aluminiumoxid für die Stabilisierung verantwortlich ist. Ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus und der Rolle von Ceroxid wurden durch transiente Experimente erlangt, die in einem TAP-Reaktor mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ceroxid-promovierten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren durchgeführt wurden. Konventionelle transiente Pulsexperimente mit alternierenden Methan/Argon- und Wasserpulsen zeigten, dass Ceroxid die Oxidation von Kohlenstoffspezies durch Wasser katalysiert. Methanaktivierung führt zu Wasserstoff und Kohlen(wasser)stoff-Ablagerungen auf dem Katalysator. Die Reaktivität dieser Adspezies über promovierten und nicht promovierten Katalysatoren nimmt mit der Zeit ab.

Atomar dispergierte Rhodiumkatalysatoren wurden synthetisiert und ihre Stabilität in Abhängigkeit von Temperatur und während MDR wurde untersucht. Rastertransmissionselektronenmikroskopieabbildungen zeigten, dass die Dispersion des Metalls von der Zusammensetzung des Trägermaterials abhängig war: die Abwesenheit von Promotoren führte zu starkem Sintern unter oxidierender, reduzierender und MDR-Atmosphäre. Dotierung mit Ceroxid verleiht dem atomar dispergierten Rhodium partielle Stabilität. Grössere Stabilität wurde bei Dotierung mit Samariumoxid und Ceroxid beobachtet. Die Reaktionsrate von MDR bei 773 K war bei Ceroxid-promovierten Proben grösser als bei Samariumoxid-Ceroxid-promovierten Proben, bei welchen sie wiederum grösser war als bei Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperatur-programmierte Oxidationsexperimente mit den Katalysatoren nach der Reaktion zeigten, dass sich stark adsorbierende Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche des Samariumoxid-Ceroxid-promovierten Katalysators ablagern. Die niedrigere Reaktionsrate dieses Katalysators im Vergleich zu dem Ceroxid-promovierten Katalysator ist wahrscheinlich die Folge von Kohlenstoffablagerungen,

welche aufgrund der Abwesenheit von Nanopartikeln entstehen, die für die Bildung von Kohlenmonoxid mit niedriger Aktivierungsenergie notwendig sind.

Die Menge an atomar dispergiertem Rhodium in Samariumoxid- und Ceroxid-dotierten Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurde durch eine Kombination von Rastertransmissionselektronenmikroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie abgeschätzt. Zwei Rhodiumquellen wurden im Imprägnierungsschritt verwendet: Rhodium(I)acetat führte im Vergleich zu Rhodium(III)chlorid zu mehr atomar dispergierten Rhodiumatomen auf Trägermaterialien mit der gleichen Zusammensetzung. Die Stabilität von Rhodium wurde durch die Anwesenheit von Promotoren verbessert: Die Zugabe von Samariumoxid und Ceroxid zum Trägermaterial eines Katalysators, der mit Rhodium(I)acetat imprägniert wurde, führte zum stabilsten Katalysator mit der grössten Menge an atomar dispergiertem Rhodium.

Zusammengenommen zeigen die hier dargestellten Forschungsergebnisse, dass die Leistung von Rhodiumkatalysatoren stark von der Dispersion abhängig ist, welche wiederum von der Metallquelle, der Zusammensetzung des Trägermaterials und den Temperaturen bei der Vorbehandlung abhängig sind. Ceroxid ist, zusätzlich zu seiner wichtigen Rolle für die Stabilität von Aluminiumoxid und Rhodium, an den Elementarreaktionsschritten der MDR beteiligt.

Die erhaltenen Resultate zeigen einen zur Entwicklung verbesserter MDR-Katalysatoren. Generell steigt die Reaktionsrate von MDR mit der Dispersion des Rhodiums. Nichtsdestotrotz führt die Abwesenheit von Rhodiumnanopartikeln zu Kohlenstoffablagerung aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere für Kohlenmonoxidbildung auf monodispersen Rhodiumatomen, was zeigt, dass die Kontrolle der Dispersion entscheidend ist. Atomar dispergierte Rhodiumatome sind hochaktiv für Methanaktivierung und daher kann die Zugabe von kleinen Mengen atomar dispergierten Rhodiums zu einem Katalysator aus einem billigeren Metall mit Nanopartikeldispersion auf einem Träger, der dem Metall hohe Stabilität verleiht, zu einem besonders aktiven und stabilen MDR-Katalysator führen.