

Vecchietti Julia^{1*}, Lustemberg Pablo^{2,3}, Fornero Esteban L.¹, Calatayud Mónica⁴, Collins Sebastián E.^{1,6}, Mohr Susanne⁵, Ganduglia-Pirovano M. Verónica³, Libuda Jörg⁵, Bonivardi Adrian L.^{1,6}

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina. ²Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR, Rosario, Argentina. ³Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSCI, Madrid, España. ⁴Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, Paris, France. ⁵Interface Research and Catalysis, ECRC, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Alemania. ⁶Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina.

*email: jvecchietti@santafe-conicet.gov.ar

Tabla 1. Caracterización de los soportes

Soporte	S _{BET} ^a (m ² /g)	Ga ^b (%p/p)	OSC ^c (μmol O/g)
CeO ₂	58	-	50
Ce ₉₀ Ga ₁₀ O _x	108	4.26	261
Ce ₈₀ Ga ₂₀ O _x	100	8.85	475
Ga ₂ O ₃	76	100	-

^aSuperficie específica, método BET. ^bXRF.

^cCapacidad de almacenamiento de oxígeno, TGA en H₂ a 200 °C.

Introducción

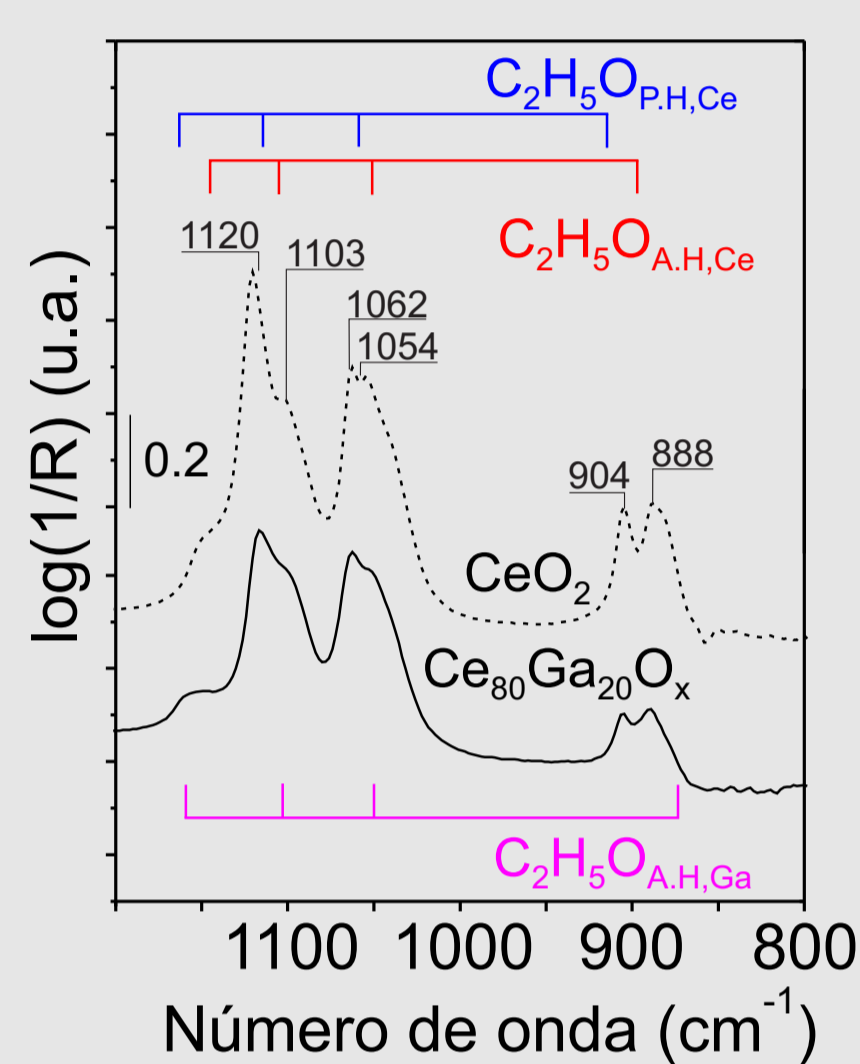
La preocupación por el calentamiento global originado a partir de las emisiones de CO₂ provenientes de la quema de combustibles fósiles, disparó el interés en el uso de H₂ como vector de energía para ser empleado en celdas de combustible. El etanol, que goza del privilegio de poder producirse a partir de recursos renovables, es un candidato propicio para producir hidrógeno a partir de su reformado con vapor de agua (ESR). Uno de los principales desafíos con respecto a la formulación de materiales catalíticos para el ESR radica en el desarrollo de catalizadores activos que controlen la selectividad para aumentar el rendimiento de H₂ e inhibir la formación de subproductos y de coque.

En este trabajo investigamos la reacción de reformado con vapor de etanol, así como la adsorción y descomposición de etanol sobre los soportes de ceria y ceria-galia para caracterizar su comportamiento químico superficial. Se utilizó un enfoque teórico y experimental combinado para proporcionar una imagen completa de los procesos que tienen lugar. La adsorción y la reacción superficial a temperatura programada (TPSR) del etanol se midió por espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (TPSR-IR) y espectrometría de masas (TPSR-MS). Los cálculos teóricos de DFT en sistemas modelo permitieron la caracterización de la naturaleza de algunas especies superficiales e intermediarios involucrados.

Adsorción de Etanol: formación de diferentes tipos de especies etoxi

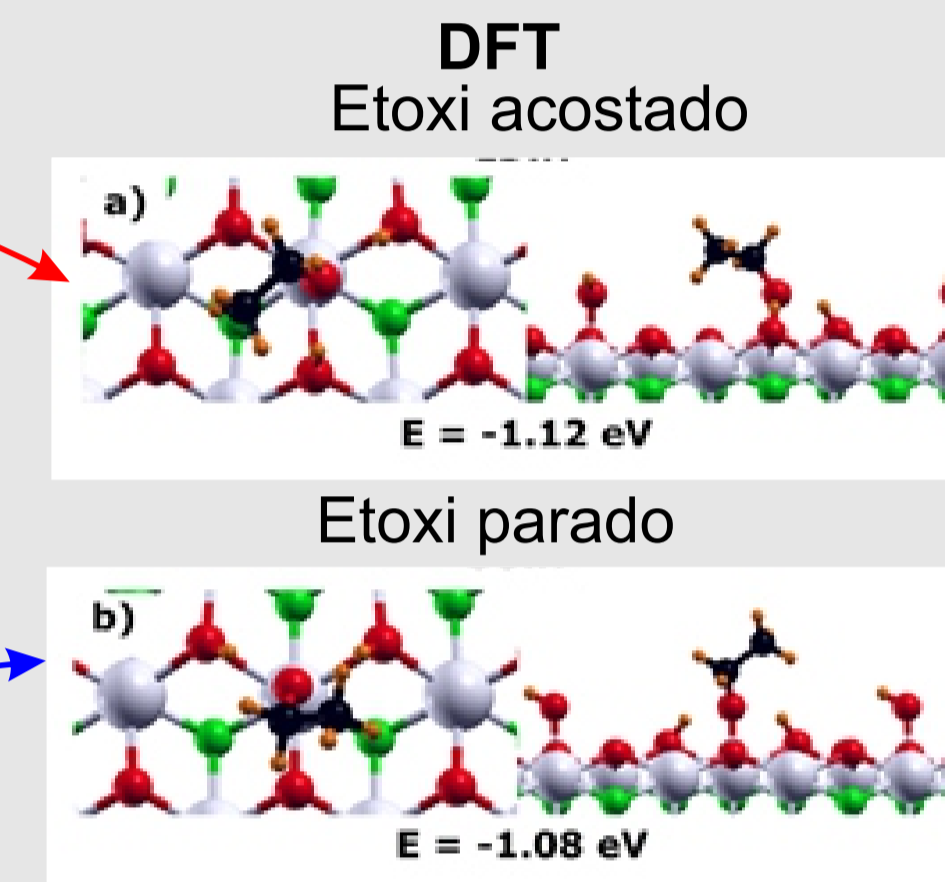
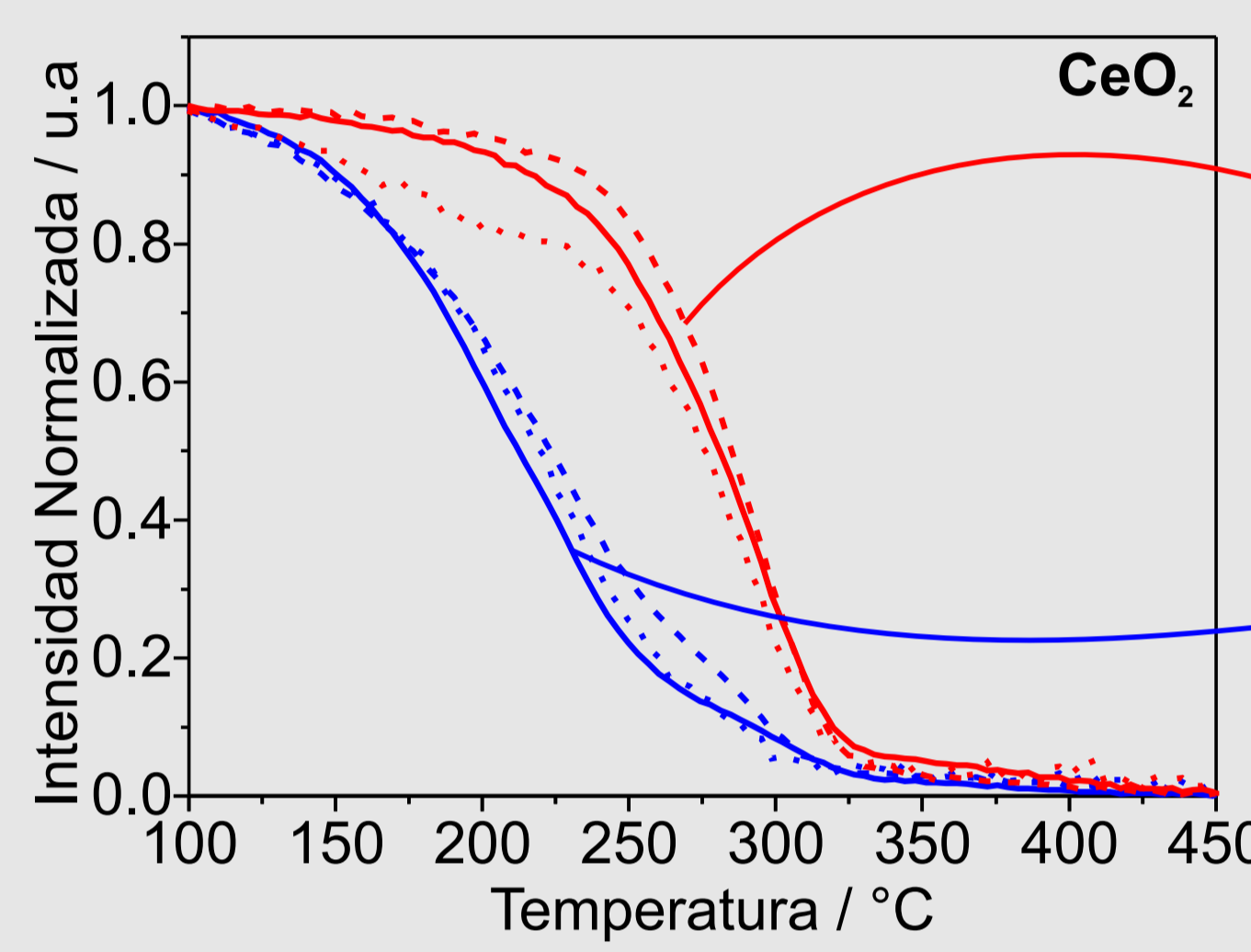
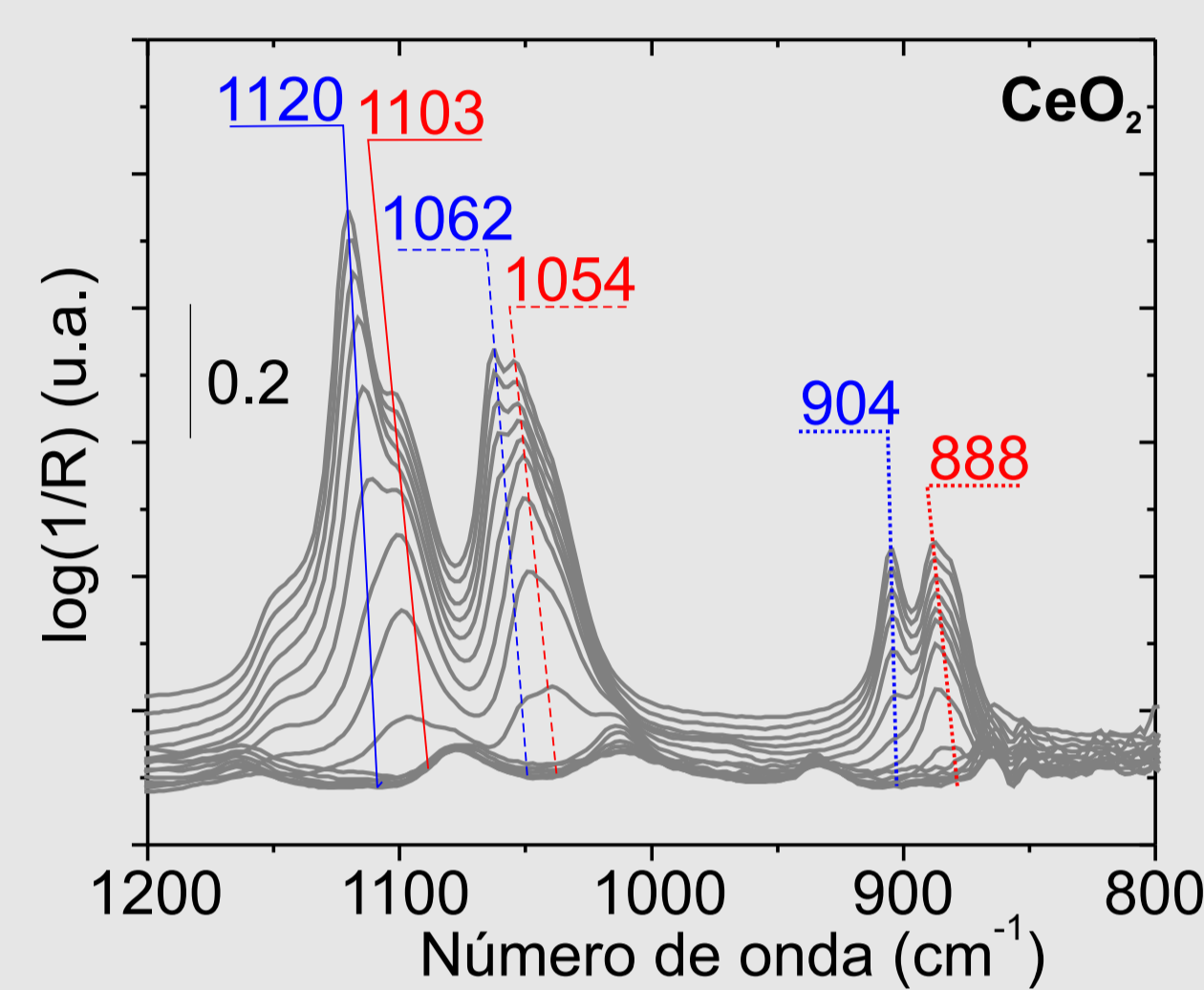
Adsorción de etanol por IR

El etanol se adsorbe disociativamente a 373 K formando especies etoxi.



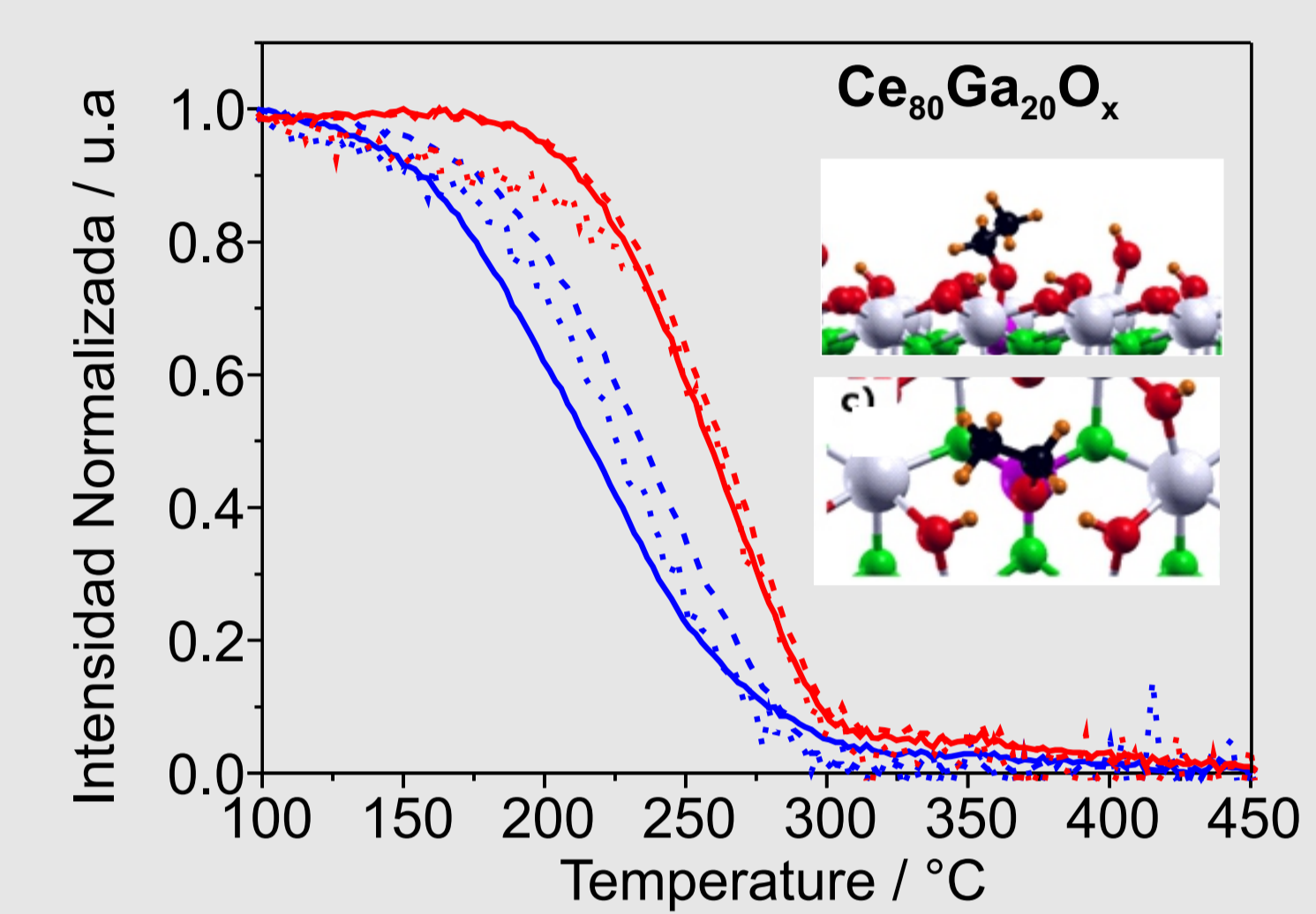
TPSR-IR

Los resultados indicaron la existencia de diferentes tipos de especies etoxi monodentadas, según el posicionamiento de la cadena alquílica respecto de la superficie: paralelo (etoxi "acostado", C₂H₅O_{A,H,Ce}) o perpendicular (etoxi "parado", C₂H₅O_{P,H,Ce}). La correlación de los resultados de IR y DFT mostró el etoxi acostado es el que se descompone más lentamente que el parado.



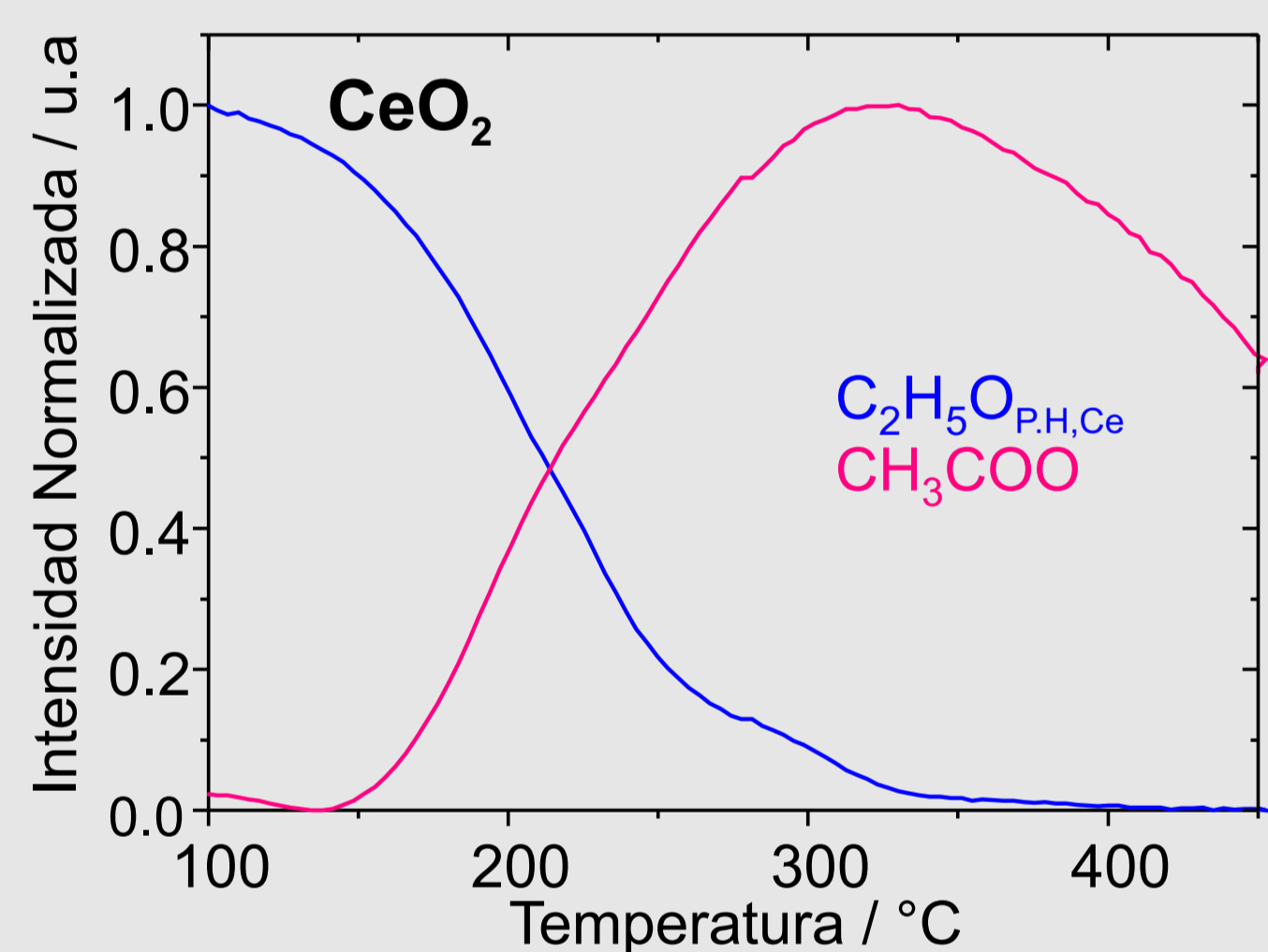
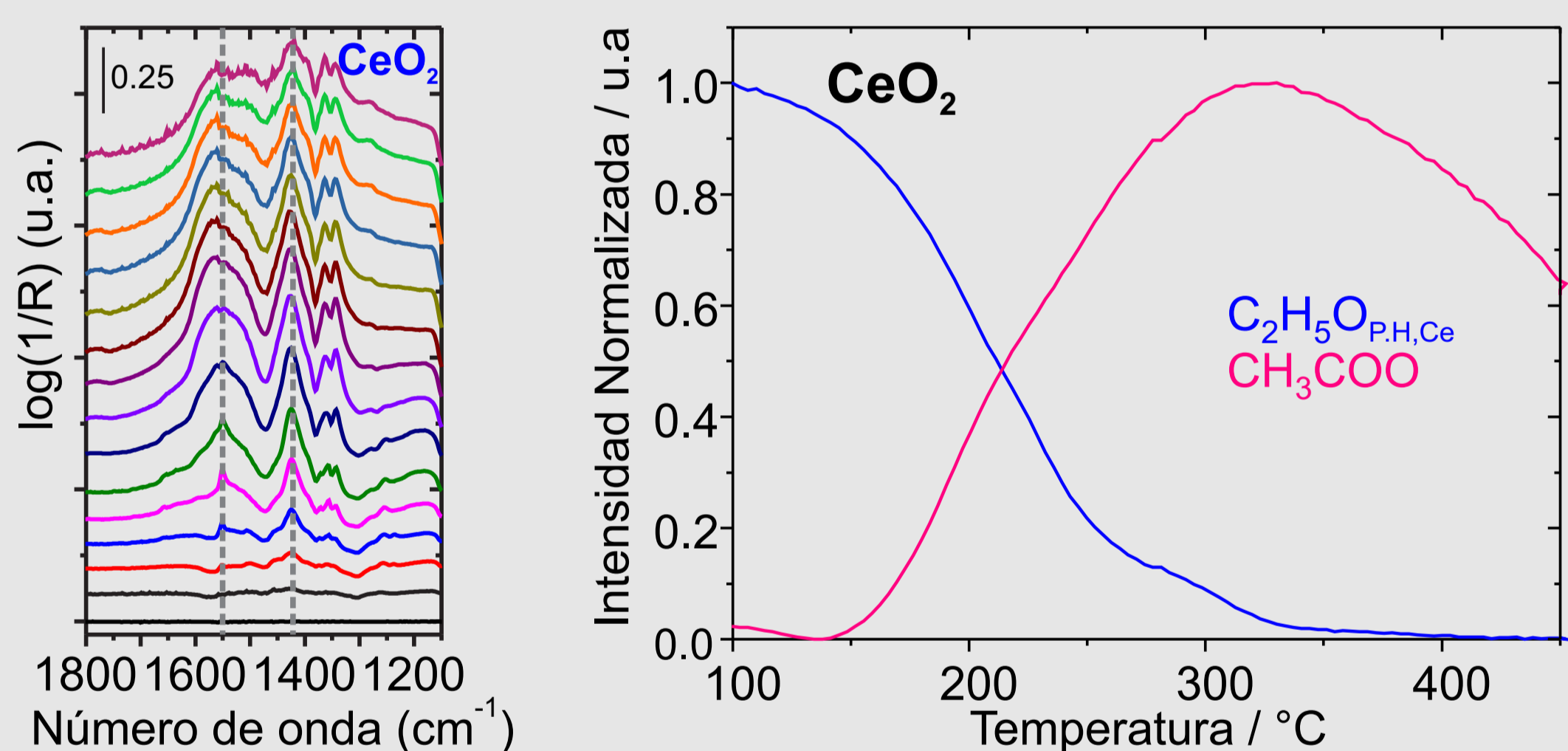
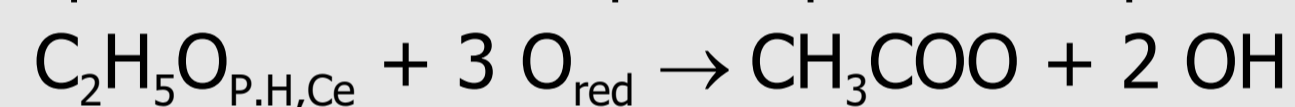
Código de color: átomos de Ce, blanco; átomos de O de la primera capa de CeO₂ y pertenecientes a la especie etoxi, rojo; átomos de O de la segunda capa de CeO₂, verde; átomos de C, negro, átomos de H, naranja y átomos de Ga, violeta.

Tras el dopaje con galio, los sitios Ga serán ocupados por especies acostadas C₂H₅O_{A,H,Ga} y los sitios Ce restantes por C₂H₅O_{A,H,Ce} y C₂H₅O_{P,H,Ce}.

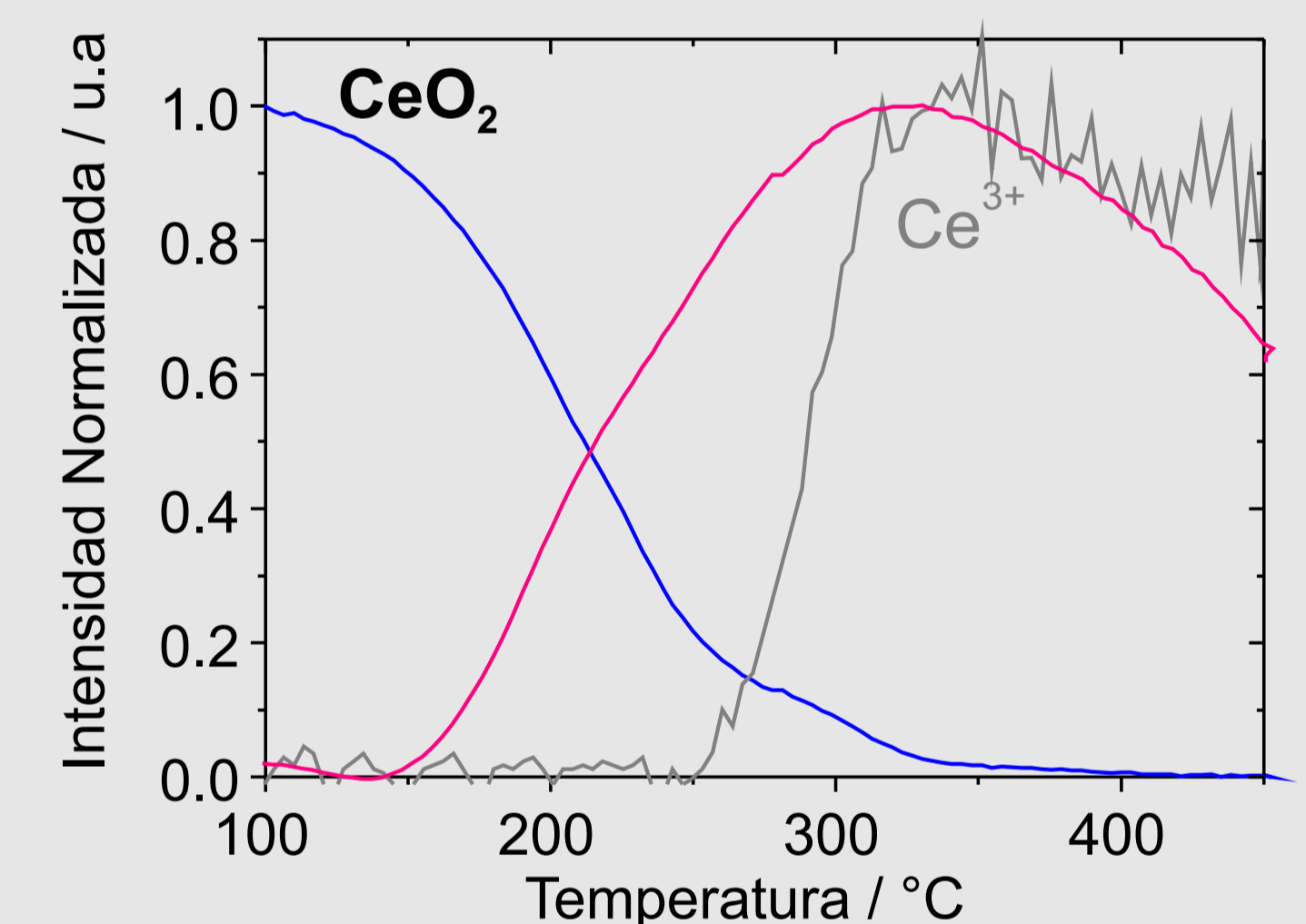
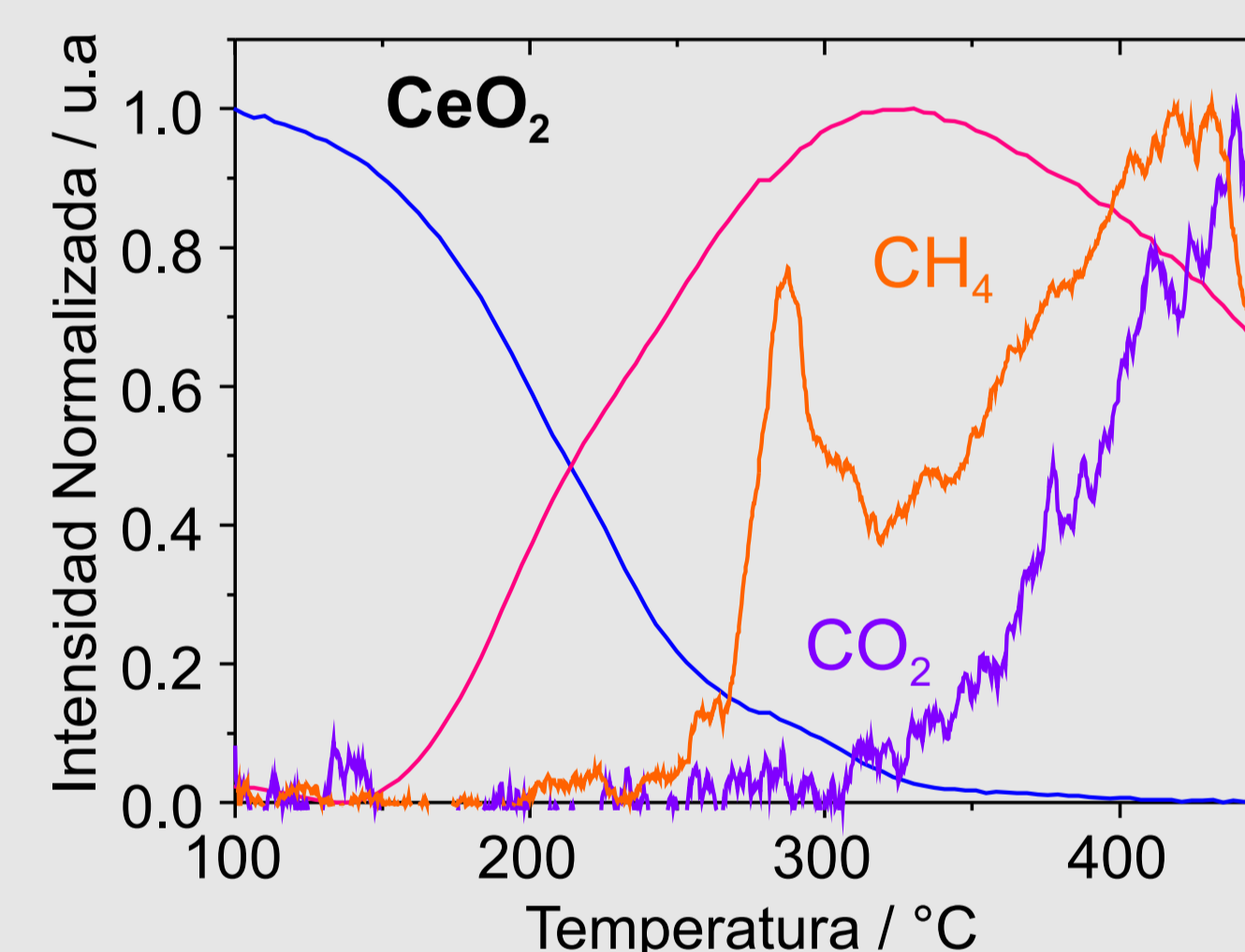


Descomposición de etoxi parado

Los etoxi parados se descomponen para dar especies acetato

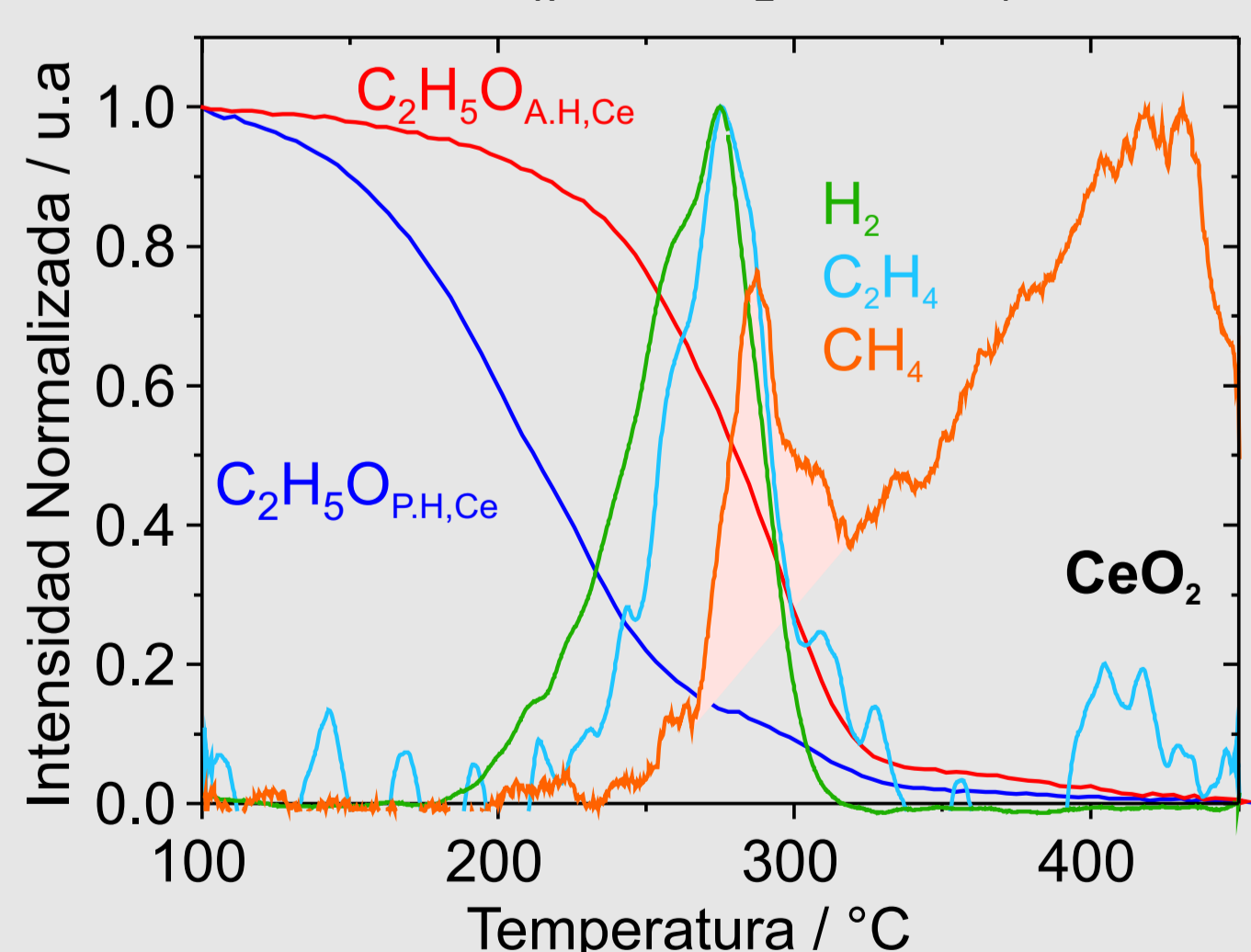
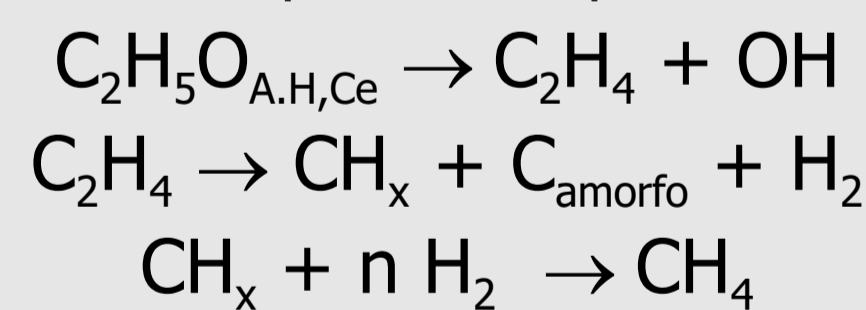


Las especies acetato se descomponen para dar CO₂ y CH₄ en la fase gas, y vacancias de oxígeno en la superficie

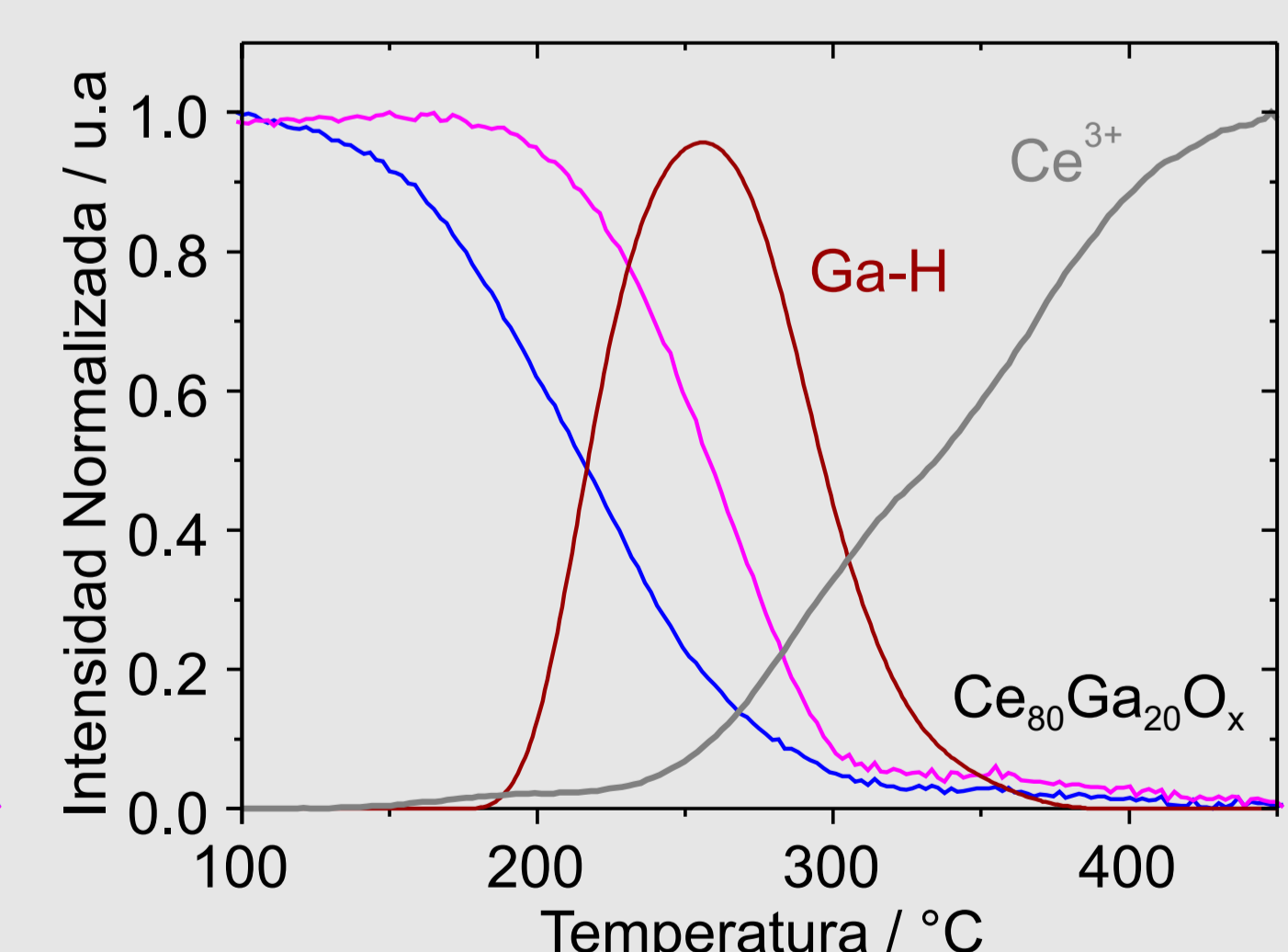
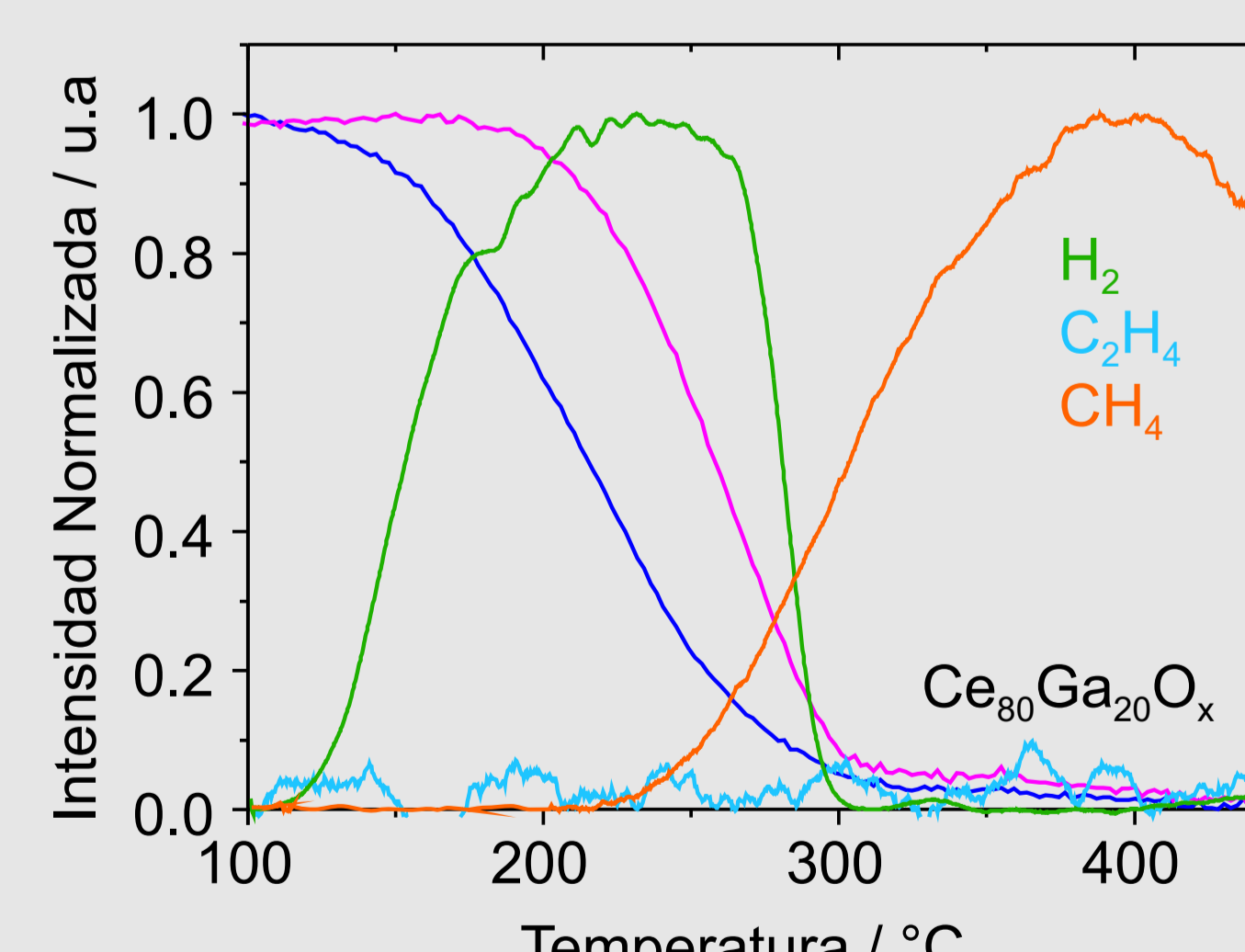
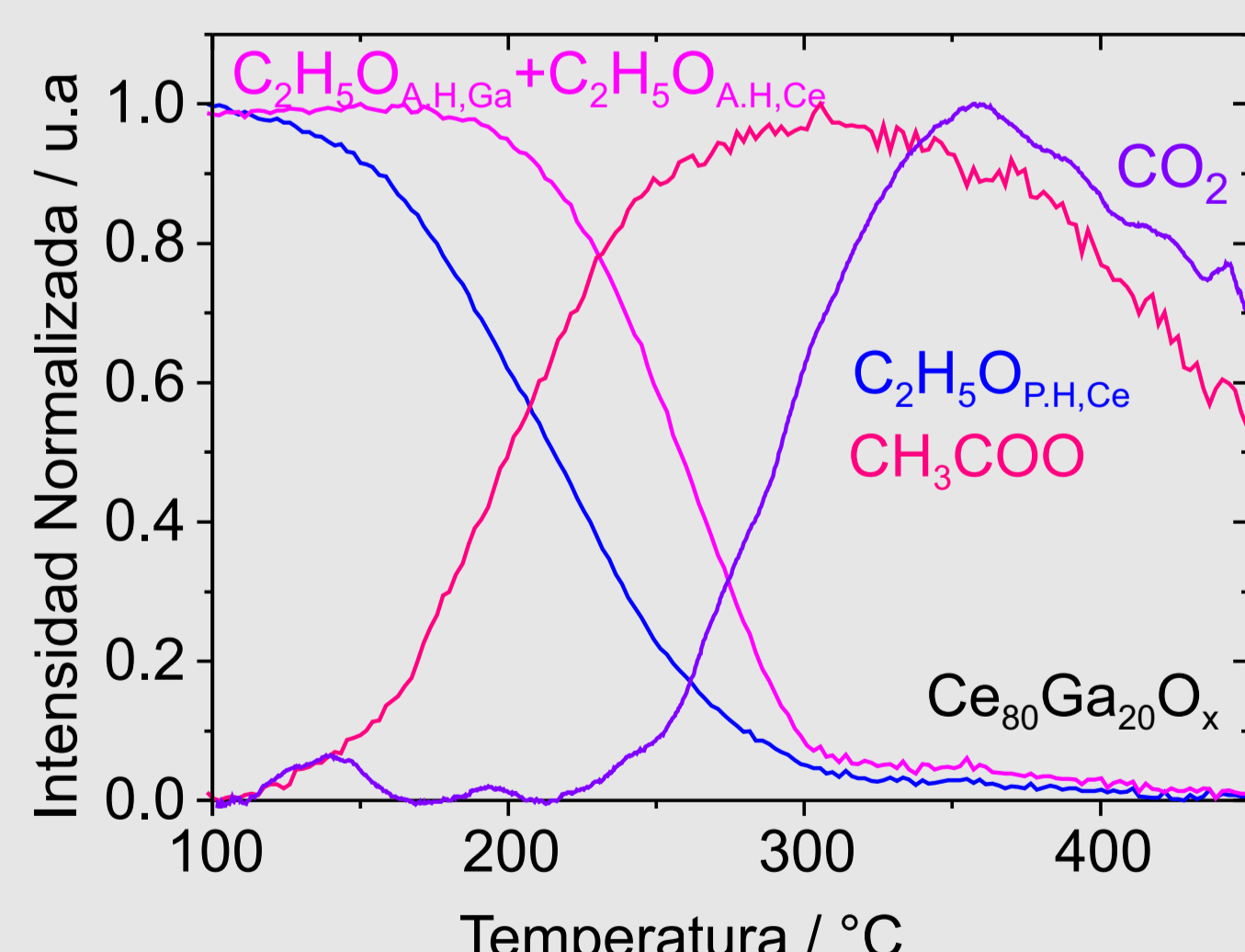
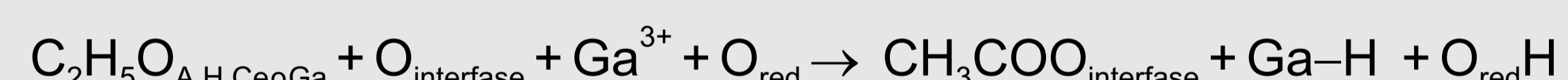


Descomposición de etoxi acostado

En el caso del CeO₂, el etoxi acostado se descompone dando etileno e H₂ en la fase gas, que a su vez se polimeriza para dar carbón en la superficie.

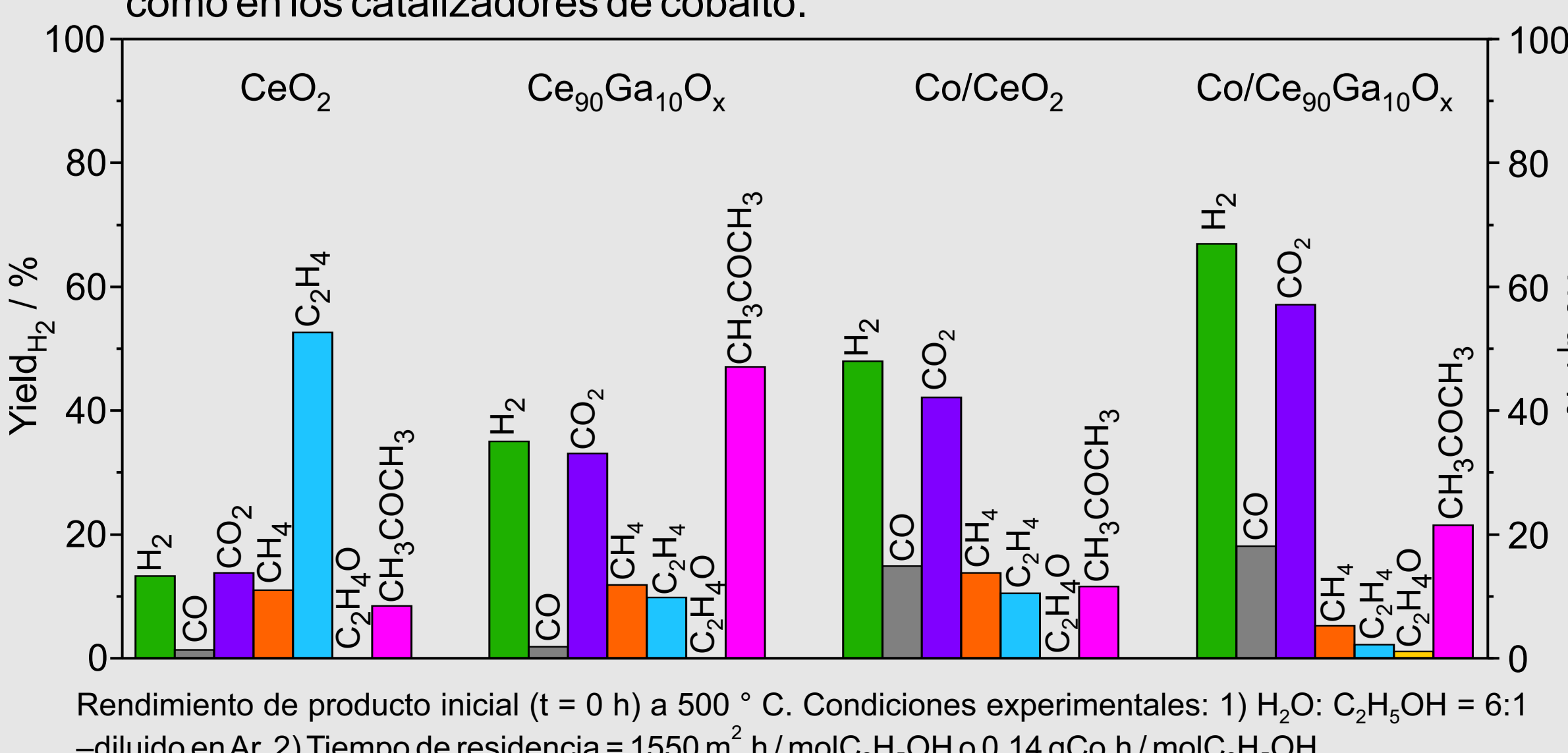


En el caso del óxido mixto no se detectó etileno y en consecuencia, la cantidad de depósito carbonoso fue al menos 3 veces menor (ver TPO-O₂). Se sugiere que la incorporación de Ga en la red de la ceria cambia la ruta de descomposición de las especies etoxi acostadas, que se convierte en acetato en lugar de etileno, atribuido a la mayor labilidad de oxígeno en la interfaz Ce-O-Ga (Tabla 1) y la tendencia a formar especies GaH superficiales.



Reformado de etanol con vapor

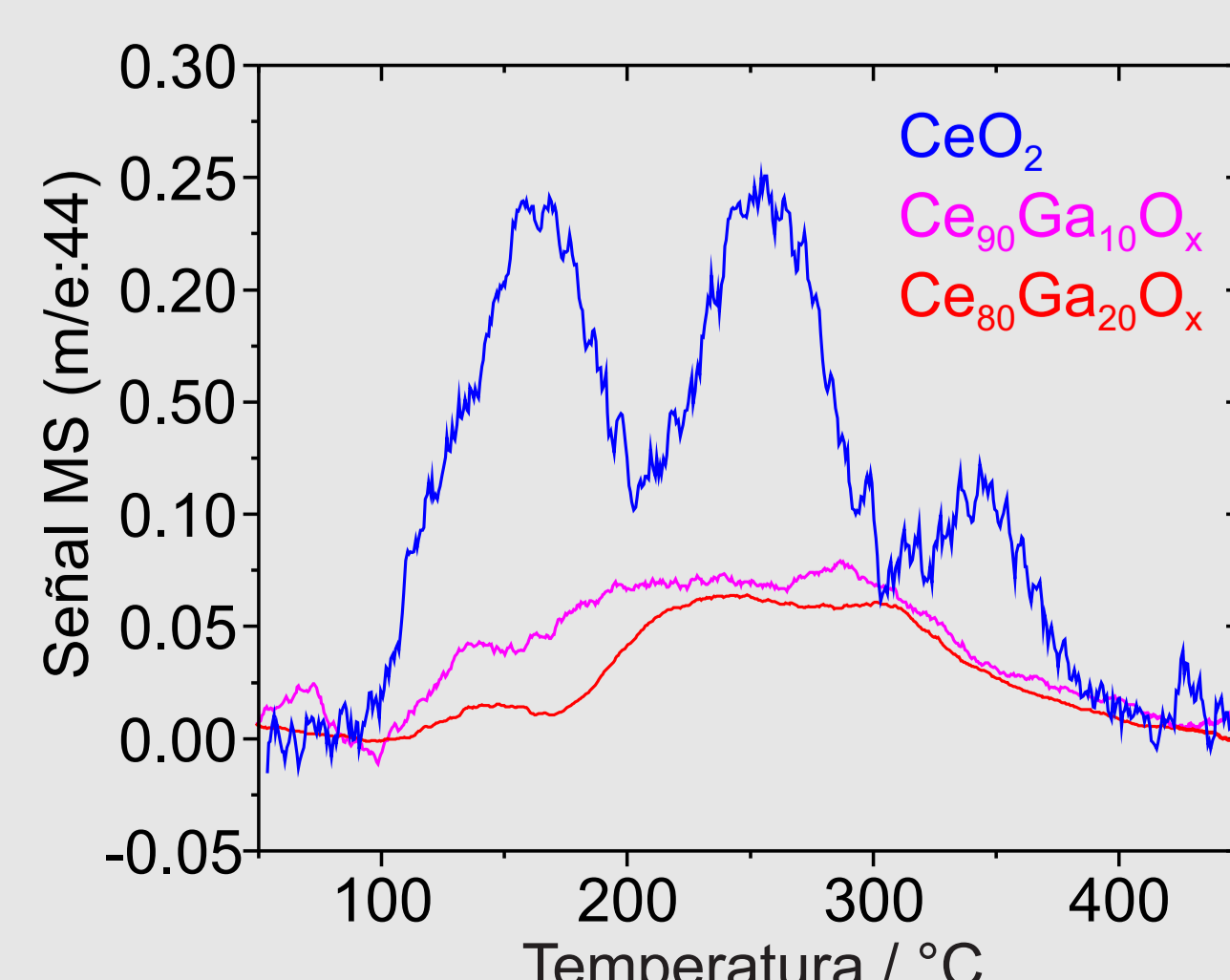
El dopaje con Ga mejora la relación H₂:CO₂, modifica la distribución de productos y reduce la formación de coque, tanto en los soportes puros como en los catalizadores de cobalto.



Rendimiento de producto inicial (t = 0 h) a 500 °C. Condiciones experimentales: 1) H₂O: C₂H₅OH = 6:1 -diluido en Ar, 2) Tiempo de residencia = 1550 m².h / molC₂H₅OH o 0, 14 gCo.h / molC₂H₅OH.

TPO-O₂

La muestra usada, luego del TPSR-MS de etanol, se calentó bajo flujo de O₂ puro desde temperatura ambiente hasta 450 °C.



Conclusiones

Este trabajo sugiere fuertemente que el comportamiento oxidativo de la ceria frente a etanol mejora con la incorporación de cationes Ga³⁺. La ausencia de etileno y la menor cantidad de depósitos carbonosos sugieren que los óxidos CeGaO_x son mejores soportes para los catalizadores de ESR que la ceria pura.

