



Nanopartículas de ceria de morfología controlada empleadas en el reformado de etanol: Ce(100) vs. Ce(111)

Vecchiotti, Julia^{1,*}; Pérez Bailac, Patricia²; Lustemberg, Pablo^{2,3}; Fornero, Esteban L.¹; Pascual, Laura²; Bosco, Marta¹; Martínez-Arias, Arturo²; Ganduglia-Pirovano, Verónica²; Bonivardi, Adrian^{1,4}

¹ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, 3000 Santa Fe, Argentina.

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain.

³ Instituto de Física Rosario (IFIR), CONICET-UNR, Bv. 27 de Febrero 210bis, S2000EZF Rosario, Santa Fe, Argentina.

⁶ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. Email: jvecchiotti@santafe-conicet.gov.ar.

Palabras Claves: nanoformas de ceria, morfología controlada, producción de hidrógeno, reformado de etanol con vapor, infrarrojo

Resumen

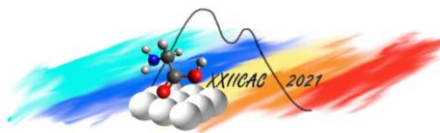
En este trabajo se estudió la adsorción y reacción superficial a temperatura programada del etanol mediante espectroscopia infrarroja en modo reflectancia difusa (TPSR-IR) y espectrometría de masas (TPSR-MS) sobre CeO₂ sobre nanooctaedros y nanocubos de CeO₂, con los planos (111) y (100) expuestos en la superficie, respectivamente. La correlación de los resultados de TPSR por IR y por MS junto con los cálculos teóricos nos permitió proponer un mecanismo para la descomposición de etanol sobre las superficies de ceria estudiadas en este trabajo.

Las nanoestructuras de ceria fueron evaluadas hacia el reformado de etanol con vapor (ESR), manteniendo el mismo tiempo de residencia por área superficial de los óxidos (W/F = 800 m².h/ mol C₂H₅OH). Los nanooctaedros de CeO₂ mostraron conversiones de etanol más altas que los nanocubos, sin embargo, la mayor reactividad de la superficie CeO₂(111) se debe a la deshidratación de etanol a etileno tal como lo verifican los experimentos de TPSR. En tanto los nanocubos resultaron más eficientes para la rotura del enlace C-C, presentando a su vez mejores rendimientos hacia H₂ y CO₂. En otras palabras, se sugiere que la superficie CeO₂(100) es más apropiada para la reacción de ESR.

Abstract

In this work the temperature programmed reaction of ethanol was studied by means of IR spectroscopy in diffuse reflectance mode (TPSR-IR) and mass spectrometry (TPSR-MS) over CeO₂ nanooctahedra and nanocubes, which mainly expose (111) and (100) surfaces, respectively. The correlation of the TPSR results by IR and MS together with the theoretical calculations allowed us to propose a mechanism for the decomposition of ethanol on the ceria surfaces studied in this work.

The ceria nanostructures were evaluated towards the ethanol steam reforming (ESR), maintaining the same residence time per surface area of the oxides (W/F = 800 m².h / mol C₂H₅OH). The ceria nanooctahedra showed higher ethanol conversions than the nanocubes, however, the higher reactivity of the CeO₂ (111) surface is due to the dehydration of ethanol to ethylene as verified by TPSR experiments. Meanwhile, the nanocubes were more efficient for breaking the C-C bond, presenting in turn better yields towards H₂ and CO₂. In other words, it is suggested that the CeO₂ (100) surface is more appropriate for the ESR reaction.



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) [1,2]. 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.

Se ha reportado que el óxido de cerio puede ser adecuado como soporte de dichos catalizadores debido a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno, al mismo tiempo que la movilidad de oxígeno puede mejorar la estabilidad catalítica evitando la sinterización de las partículas metálicas y suprimir la formación de especies carbonosas [3]. Por otro lado, los planos cristalográficos expuestos en la superficie del óxido determinan tanto la composición como la estructura superficial y, por tanto, pueden afectar fuertemente el desempeño catalítico. Empleando el método hidrotérmico, se pueden obtener nanoestructuras de CeO₂ con exposición preferencial de ciertos planos cristalográficos: (111) para nanooctahedros, (100) para nanocubos y una mezcla de facetas para nanovarillas [4,5], los cuales presentan diferente actividad catalítica frente a algunos procesos catalíticos [2,6].

Así, en este trabajo se estudió la interacción del etanol con la superficie de nanocubos y nanooctahedros de CeO₂, empleado cálculos teóricos y experimentos de reacción superficial a temperatura programada (TPSR) de etanol mediante espectroscopia infrarroja (TPSR-IR) y espectrometría de masas (TPSR-MS). Se evaluó el desempeño catalítico de las distintas nanoformas de ceria para la reacción de ESR.

Experimental

Síntesis y caracterización de materiales

Los nanocubos (CeO₂-NC) y nanooctahedros de óxido de cerio (CeO₂-NO) se sintetizaron mediante métodos hidrotermales [7,8]. En el caso del CeO₂-NC, se mezclaron soluciones de Ce(NO₃)₃·6H₂O (115 mL, 0,1 M) y NaOH (125 ml, 11,5 M) y se agitaron en un recipiente de teflón durante 30 min. En el caso del CeO₂-NO la solución de Ce(NO₃)₃·6H₂O (5 mL, 0,5 M) se añadió gota a gota a una solución de NaOH (50 ml, 0,01 M). La solución resultante se agitó, completando con agua a un volumen de 80 mL. En ambos casos, el reactor de teflón se introdujo en un autoclave de acero inoxidable y se calentó a 180 °C durante 24 h en un horno eléctrico. Finalmente, los sólidos se lavaron y centrifugaron con agua desionizada y, seguidamente, con etanol. El material seco se calcinó en aire sintético a 450°C (2°C / min, 5 h).

El área superficial (S_{BET}) de los nanocubos y nanooctaedros fue de 28 y 57 m²/g, respectivamente. Con microscopía electrónica de alta resolución (HREM), se observó la formación de NC y NO, cuyos planos mayoritariamente expuestos fueron (100) y (111), respectivamente. Se observó cierto truncamiento en vértices por los planos (111) en NC y (100) en NO.

Reacción Superficial a Temperatura Programada de etanol por espectroscopía infrarroja (TPSR-IR)

Los experimentos de TPSR-IR se realizaron mediante espectroscopía de IR en modo transmisión usando un espectrómetro Nicolet 8700 FTIR operado con detector MCT. Se colocaron pastillas autosoportadas en una celda de vidrio de flujo pasante calentada eléctricamente, equipada con ventanas de NaCl. Antes de la adsorción de alcohol, las muestras se pretrataron a 450 °C bajo atmósfera reductora [H₂ puro (15 min) + vacío (15 min)] y luego oxidante (O₂, 15 min). Luego, se admitió un pulso de etanol gaseoso (500 μmol, 15 min, 100 °C) y se evacuó para eliminar el exceso de etanol. Finalmente, la celda se calentó hasta 450 °C (5 °C/min) bajo flujo de He. Los espectros de IR se tomaron promediando 25 barridos (tiempo de adquisición = 30 s) y con una resolución de 4 cm⁻¹.

Reacción Superficial a Temperatura Programada de etanol por espectrometría de masas (TPSR-MS)

Una cantidad de muestra equivalente a 10 m² se colocó en un microreactor conectado a un espectrómetro de masas cuadrupolar (Balzers QMG 112A) y se llevó a cabo el mismo protocolo para el pretratamiento, adsorción y TPSR de etanol detallado anteriormente para los experimentos IR. Durante el TPSR-MS se escanearon las siguientes especies a la salida del reactor: H₂, He, N₂, CH₄, H₂O, etileno, CO, acetaldehído, etanol, O₂, CO₂, acetona, dietil éter, ácido acético y acetato de etilo (m/e = 2, 4, 14, 16, 18, 27, 28, 29, 31, 32, 44, 58, 59, 60 y 61, respectivamente).

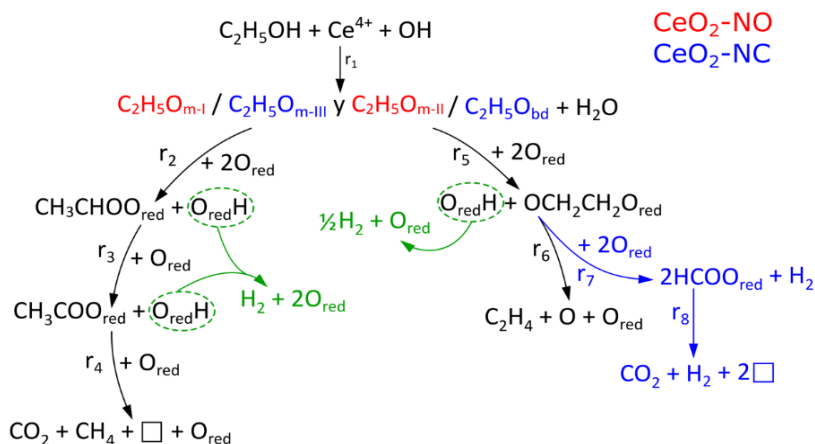
Cálculos teóricos DFT

Los modelos teóricos se realizaron empleando DFT incluido en VASP (versión 5.4.4.). Se realizaron empleando PBE+U (U = 4.5 eV), con la corrección de Grimme de la dispersión de van der Waals, DFT-D3. Se usaron celdas (3x3) y c(2x2) para las superficies (111) y (100), respectivamente. Debido al carácter polar de la superficie (100), esta se puede modelar terminada en -O o -Ce. En este estudio se eligieron las dos terminaciones más estables: (i) la terminada en -O, donde mitad de los átomos de oxígeno en la capa superior se han eliminado y colocado en la parte inferior, la que llamaremos (100)-O y (ii) con una terminación mixta de 75%/25% [-O/-Ce], de aquí en más (100)-Mix. La energía de adsorción del etanol quimisorbido disociativamente se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación: $E_{\text{ads}} = E[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H})/(\text{hidro-ceria})] - E[\text{hidro-ceria}] - E[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{gas}}]$, donde $E[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H})/(\text{hidro-ceria})]$ es la energía total de las especies etoxi y el hidrógeno co-adsorbido en la superficie hidroxilada, $E[\text{hidro-ceria}]$ es la energía total de la superficie sin el adsorbato, y $E[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{gas}}]$ es la energía de la molécula de etanol en fase gas. Para el cálculo de las frecuencias se empleó diagonalización de la matriz hessiana.

Test Catalítico

Las muestras diluidas con cuarzo se colocaron en un microreactor de cuarzo y luego se sometieron al mismo pretratamiento de limpieza que se detalla previamente para los experimentos de TPSR. El test catalítico se realizó con una mezcla de agua y etanol diluido en Ar (H₂O:C₂H₅OH = 6:1). El rendimiento catalítico se midió de 300 a 450 °C (pasos de 50 °C, 1h a cada temperatura) utilizando dos cromatógrafos de gases Shimadzu GC-9A equipados con un Porapack QS y Carbosieve SII, y detectores TCD y FID para la cuantificación de C₂H₅OH, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, etileno, acetaldehído, acetona y 2-propanol. El tiempo de residencia se normalizó por área superficial de los óxidos (W/F = 800 m².h/ mol C₂H₅OH).

Resultados y discusión



Esquema 1. Mecanismo de adsorción y descomposición de etanol en CeO₂-NO y CeO₂-NC. Las especies etoxi en color rojo y azul corresponden a CeO₂-NO (C₂H₅O_{m-I} y C₂H₅O_{m-II}) y CeO₂-NC (C₂H₅O_{m-III} y C₂H₅O_{m-bd}), respectivamente. Las rutas en negro y verde son comunes a ambas muestras, mientras que las rutas en azul corresponden solo a CeO₂-NC.

Adsorción y descomposición de etanol sobre nanooctaedros y nanocubos de ceria

En ambas nanoformas de ceria, el etanol se adsorbe disociativamente a 100 °C para formar especies etoxi, liberando átomos de H que forman agua con OH de la superficie (Esquema 1, r1). Luego de la quimisorción de etanol, las muestras se calentaron bajo flujo de He para estudiar la evolución térmica de las especies adsorbidas en la superficie (TPSR-IR) y de los productos gaseosos a la salida de un reactor

(TPSR-MS). La correlación de los resultados de TPSR por IR y por MS junto con los cálculos de DFT nos permitió proponer un mecanismo para la descomposición de etanol sobre las superficies de ceria estudiadas en este trabajo (Esquema 1).

a) Especies etoxi

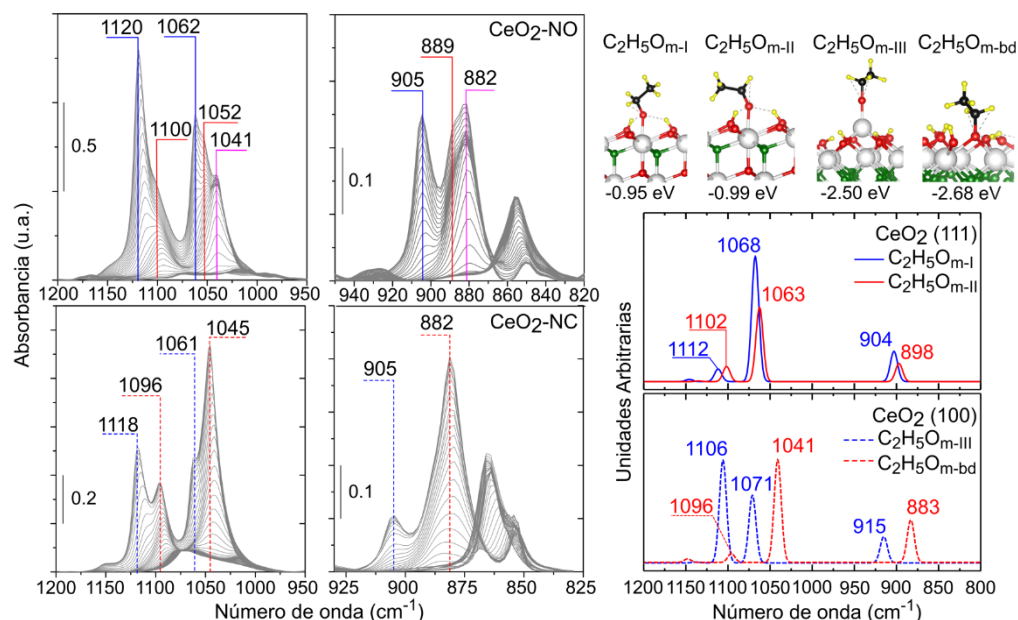


Figura 1 Panel Izquierdo: Espectros de IR en la región de 1200-800 cm⁻¹ durante el TPSR-IR de etanol para CeO₂-NO y CeO₂-NC. Panel derecho: Cálculos DFT de estados C₂H₅O_{m-I} y C₂H₅O_{m-II} adsorbidos sobre la CeO₂(111) y C₂H₅O_{m-III} y C₂H₅O_{bd} sobre la CeO₂(100)-Mix y (100)-O, respectivamente, y frecuencias e intensidades asociadas a los distintos etoxi adsorbidos.

La Figura 1 muestra los espectros de IR en la región de 1200 – 800 cm⁻¹. Las bandas en esta región de los espectros suelen proporcionar información sobre la coordinación de las especies de alcoxi con la superficie de los óxidos. Se puede encontrar una clara diferencia en los espectros que remite a la presencia de diferentes tipos de especies etoxi sobre CeO₂-NO y CeO₂-NC.

Para CeO₂-NO, luego de la adsorción de etanol a 100°C se identificaron dos conjuntos de bandas con evoluciones térmicas diferentes. Por un lado, las intensidades de las señales en 1120, 1062 y 905 cm⁻¹ disminuyen más rápido que las de las bandas a 1100, 1052 y 889 cm⁻¹. Como fue reportado por algunos de nosotros, los cálculos de DFT en la superficie de ceria (111) nos permitieron asignar el primer conjunto de señales a etoxi monodentado en configuración parada (con el eje C–C perpendicular a la superficie) y el segundo conjunto a especies etoxi monodentadas en configuración acostada (con el eje C–C paralelo a la superficie), siendo el primero el más lábil [9]. De aquí en más estas especies serán referidas como etoxi monodentado tipo I (C₂H₅O_{m-I}) y II (C₂H₅O_{m-II}), respectivamente (Esquema 1 y Fig. 1).

En el caso del CeO₂-NC, también se pueden detectar dos tipos de especies etoxi. Una especie más lábil a 1118, 1061 y 905 cm⁻¹, y una especie más estable a 1096, 1045 y 882 cm⁻¹. Los cálculos de DFT realizados en la superficie de ceria (100)-O muestran que los etoxi se adsorben preferentemente de forma bidentada (en adelante, C₂H₅O_{bd}) con una energía de -2.68 eV (ver Fig. 1) que es aproximadamente 0.2 eV más estable que el etoxi monodentado en la (100)-Mix (especie monodentado tipo III, C₂H₅O_{m-III}). Las frecuencias teóricas se encuentran en buen acuerdo con las halladas experimentalmente, siendo 1106, 1071 y 915 cm⁻¹ para C₂H₅O_{m-III} y 1096, 1041 y 883 cm⁻¹ para C₂H₅O_{bd}.

b) Formación y descomposición de intermediario etilo

En el caso del CeO₂-NO se identificaron dos bandas IR de 1041 y 882 cm⁻¹ que muestran un comportamiento muy singular (Fig. 1). La Figura 2a muestra la evolución de la banda a 1041 cm⁻¹ con

la temperatura. Desde 100 hasta 175 °C, la intensidad de esta banda disminuye ligeramente (~10% de su intensidad). Por encima de 175 °C la intensidad vuelve a aumentar hasta 230 °C para finalmente disminuir bruscamente, desaparecer por completo a 320 °C.

En la región $\nu(\text{CH})$ de los espectros, además de las bandas asignadas a la especie etoxi, comienza a detectarse una señal a 2833 cm^{-1} por encima de 175 °C (Fig. 2a). Debido a la superposición de bandas en esta región, la evolución del pico a 2833 cm^{-1} no puede discriminarse claramente por debajo de 225 °C y, por esta razón, la intensidad de esta banda solo se representa a partir de esa temperatura (Fig. 2a). Sin embargo, se puede observar que por encima de 225

°C la intensidad de esta banda disminuye a la misma velocidad que la señal de 1041 cm^{-1} , lo que sugiere que corresponden a la misma especie superficial, probablemente etilo adsorbido, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (de aquí en más, intermediario etilo). Esta asignación se realizó en base a un experimento adicional de TPSR-IR usando etanol con el grupo metileno deuterado, es decir, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ (no mostrado), donde se pudieron identificar tres señales a 2830 y 2133 cm^{-1} (vibraciones de CH_2 y CD_2 , respectivamente) y a 970 cm^{-1} (vibración esquelética CCO) cuyas evoluciones térmicas son casi idénticas. Desde la teoría se simuló la adsorción del etilo donde uno de los oxígenos pertenece a la superficie de $\text{CeO}_2(111)$ encontrándose el siguiente conjunto de vibraciones: 2831, 1094, 1039 y 891 cm^{-1} . Como se puede observar los valores nominales de las frecuencias teóricas de 2831 y 1039 cm^{-1} concuerdan con los resultados experimentales: 2833 y 1041 cm^{-1} . En cambio, las bandas a 1094 y 891 cm^{-1} se encuentran muy próximas a las correspondientes a los etoxi y pueden verse solapadas. Además se simuló el espectro del etilo deuterado, encontrándose frecuencias de 2831, 2137 y 976 cm^{-1} similar a los valores experimentales (no mostrados) que corrobora la presencia del intermediario etilo.

Los máximos de las evoluciones de las bandas de 2833 y 1041 cm^{-1} concuerdan con la descomposición de ~50% de las especies $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{\text{m-II}}$ (Fig. 2a). Además, cuando la intensidad de estas bandas disminuye, se detecta etileno en fase gaseosa a la salida del reactor. Por lo tanto, se propone que el etoxi monodentado tipo II (el más estable) en $\text{CeO}_2\text{-NO}$ se descompone para formar un intermediario etilo (Esquema 1, r5) que luego se desorbe como etileno a la fase gaseosa (Esquema 1, r6).

El intermediario etilo también fue detectado en el $\text{CeO}_2\text{-NC}$. Se registró una señal experimental/teórica a 2840/2839 cm^{-1} en la región $\nu(\text{CH})$ de los espectros (Fig. 2c). Sin embargo, no se puede discernir una señal a aproximadamente 1040 cm^{-1} , a pesar que la teoría predice una banda a 1051 cm^{-1} , porque probablemente está completamente enmascarada por la presencia de señales de IR asignadas a especies etoxi bidentadas. De todos modos, también se realizó un experimento de TPSR-IR después de la adsorción de la molécula de $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ donde se pudo observar claramente dos señales a 2837 cm^{-1} y 2140 cm^{-1} en la región de estiramiento C-H (D) que muestran evoluciones similares, atribuidas a los modos $\nu(\text{CH})$ y $\nu(\text{CD})$, respectivamente, del intermediario etilo.

La evolución de la banda IR a 2840 cm^{-1} durante el TPSR-IR alcanzó un máximo a 230 °C, lo que

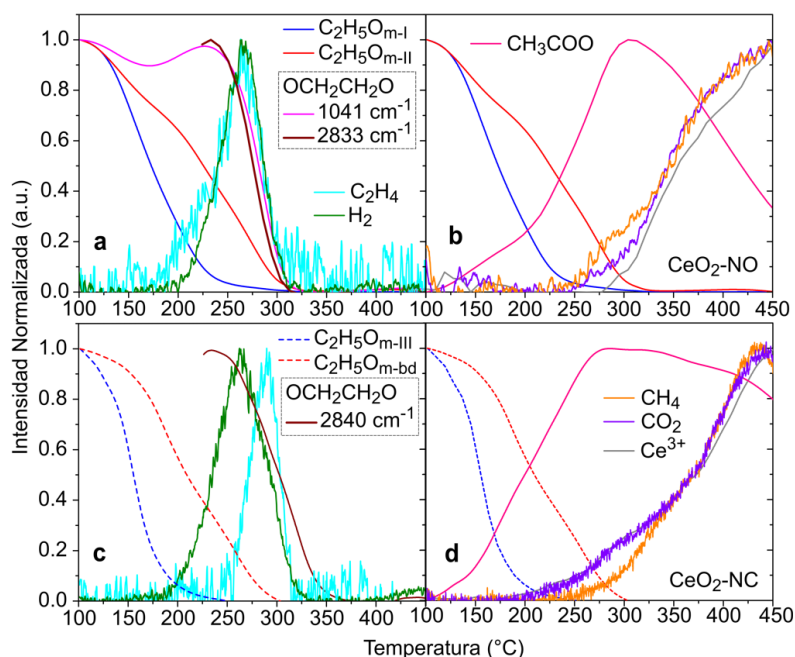
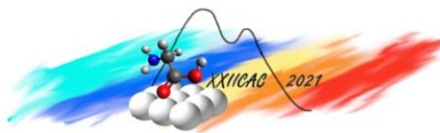


Figura 2. Intensidad integrada normalizada de las señales IR más importantes detectadas durante el TPSR-IR e intensidad normalizada de los productos gaseosos detectados durante el TPSR-MS para $\text{CeO}_2\text{-NO}$ (a y b) y $\text{CeO}_2\text{-NC}$ (c y d).



concuera con una conversión del 60% de especies etoxi bidentadas (Fig. 2c). Así, en el caso de $\text{CeO}_2\text{-NC}$, se propone que las especies etoxi bidentadas son las que reaccionan para formar un intermediario etilo (Esquema 1, r5), que posteriormente libera etileno a la fase gaseosa (Esquema 1, r6).

Vale la pena mencionar que el intermedio etilo se descompone a mayor temperatura en $\text{CeO}_2\text{-NC}$ que en $\text{CeO}_2\text{-NO}$ ($T_{50\%} = 300$ y 280 °C, respectivamente), y como consecuencia, el etileno también se libera a temperaturas más altas alcanzando una concentración máxima a 295 °C (Fig. 2c).

Ahora bien, la cantidad de etileno liberado fue 1,75 veces más alta en $\text{CeO}_2\text{-NO}$ que en $\text{CeO}_2\text{-NC}$. Sin embargo, la relación de intensidad de los modos $\nu(\text{CH})$ y $\nu(\text{CD})$ de la especie $\text{OCH}_2\text{CD}_2\text{O}$ mostró que la concentración de etileno en la superficie es dos veces menor en los octaedros que en los cubos de ceria, es decir, opuesta a la concentración de etileno en la fase gaseosa. Una explicación para estos resultados contrastantes puede surgir de la presencia de dos picos adicionales a 1370 y 1356 cm^{-1} detectados en los cubos, que se atribuyen a especies formiato. Se propone entonces que parte del intermediario etilo reacciona en la superficie de los $\text{CeO}_2\text{-NC}$ por una vía paralela, para dar especies formiato (Esquema 1, r7), que se descomponen en CO_2 y H_2 , dejando dos vacancias de oxígeno en la superficie (Esquema 1, r8).

c) Formación y descomposición de especies acetato

Tanto en $\text{CeO}_2\text{-NO}$ como en $\text{CeO}_2\text{-NC}$, en la región de los espectros entre $1800\text{-}1200$ cm^{-1} , por encima de 125 y 110 °C, respectivamente, se pueden detectar dos bandas a 1550 y ~ 1425 cm^{-1} , asignadas a especies acetato. La intensidad de estas señales aumenta hasta los 300 y 280 °C para los nanooctaedros y los nanocubos, respectivamente (Fig. 2 b y d). Por lo tanto, se puede concluir que la formación y descomposición de especies de acetato ocurre más rápidamente en $\text{CeO}_2\text{-NC}$ que en $\text{CeO}_2\text{-NO}$. A mayor temperatura, las especies de acetato comienzan a descomponerse mientras que al mismo tiempo se detectan CO_2 y CH_4 a la salida del reactor. Además, la señal a 2130 cm^{-1} , asignada a la transición electrónica prohibida ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de Ce^{3+} , muestra una evolución similar a la del CO_2 y CH_4 . Por tanto, como en el caso de la ceria policristalina [9], se propone que el acetato pueda estar formado por dos escisiones sucesivas de $\alpha\text{-CH}$ de especies $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{\text{m-I}}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{\text{m-III}}$ (Esquema 1, r2 y r3), para $\text{CeO}_2\text{-NO}$ y $\text{CeO}_2\text{-NC}$, respectivamente, es decir, de los etoxi superficiales más lábiles. Por encima de 300 °C, las especies acetato comienzan a descomponerse liberando CO_2 y CH_4 a la fase gas, dejando una vacancia de oxígeno en la superficie (Esquema 1, r4). La concentración superficial de especies de acetato superficiales fue mayor en nanocubos que en nanooctaedros, lo que concuerda con la mayor liberación de CO_2 y CH_4 gaseosos en $\text{CeO}_2\text{-NC}$. Este dato, junto con la formación de especies de formiato, indica que el plano $\text{CeO}_2(100)$ puede romper el enlace C-C más fácilmente que el $\text{CeO}_2(111)$. En otras palabras, la producción de CO_2 en $\text{CeO}_2\text{-NC}$ puede provenir de especies de etoxi m-III y bd, que luego se descomponen en acetato e intermediario etilo, respectivamente, seguidas de la ruptura del enlace C-C en ambos casos. Sin embargo, en $\text{CeO}_2\text{-NO}$, solo es posible una vía de reacción que implica la oxidación de m-I etoxi a especies acetato.

Vale la pena señalar que, de acuerdo con el mecanismo propuesto para la descomposición del etanol en el Esquema 1, $\text{CeO}_2\text{-NC}$ produce dos vacantes de oxígeno adicionales en la superficie en comparación con $\text{CeO}_2\text{-NO}$ (Esquema 1, r8). De hecho, a 450 °C, la intensidad integrada de la señal Ce^{3+} es 2,2 veces mayor para los cubos que para los octaedros.

d) Hidrógeno gaseoso

El otro producto del reformado de etanol es H_2 . En el caso de la descomposición de etanol, las evoluciones de hidrógeno molecular son casi las mismas en ambas nanoformas (Fig. 2 a y c), lo que significa que la recombinación de las especies H y/o OH es similar a ambos tipos de superficies (camino indicados en verde, Esquema 1). Sin embargo, la cantidad de H_2 liberado a la fase gaseosa es mayor en el caso de $\text{CeO}_2\text{-NC}$. Esto puede explicarse por las dos fuentes adicionales de H_2 en los cubos, es decir, la descomposición del intermedio etilo para dar especies formiato (Esquema 1, r7) y la descomposición de esas especies formiato (Esquema 1, r8).

Reformado de etanol sobre nanoformas de CeO₂

Ambas nanoformas de ceria convirtieron etanol por encima de 350 °C, bajo las condiciones de reacción aquí empleadas. Además, la conversión de etanol fue mayor en CeO₂-NO que en CeO₂-NC en todo el rango de temperatura, alcanzando una conversión máxima de 63 y 34%, respectivamente, a 450 °C. Los principales subproductos de ambas muestras son etileno, acetaldehído, acetona y CH₄ (Fig. 3). Sin embargo, las distribuciones de productos son diferentes entre ambas nanoformas de ceria. A 400 y 450 °C, los rendimientos de etileno fueron 4,1 y 2,5 veces mayores, respectivamente, sobre CeO₂-NO que sobre CeO₂-NC, o sea, la superficie CeO₂(111) es más activa que CeO₂(100) para la deshidratación de etanol. Por otro lado, se lograron mayores rendimientos a CO₂ en los nanocubos que con los nanooctaedros, mientras que la fracción molar de H₂ fue casi idéntica en ambas nanoformas. La relación H₂:CO₂ a la salida del reactor fue de 8,6 y 4,4 para CeO₂-NO y CeO₂-NC, respectivamente, a 450 °C. Aunque las conversiones de etanol fueron diferentes entre ambas nanoformas de ceria, los resultados previos anticipan que CeO₂-NC es un mejor catalizador de reformado ya que el H₂:CO₂ está más cerca del valor teórico esperado para la reacción ERS (H₂:CO₂ = 3). Entonces, las conversiones más altas logradas en el CeO₂-NO se deben principalmente a la formación de etileno, es decir, a la deshidratación del etanol más que a su reformado.

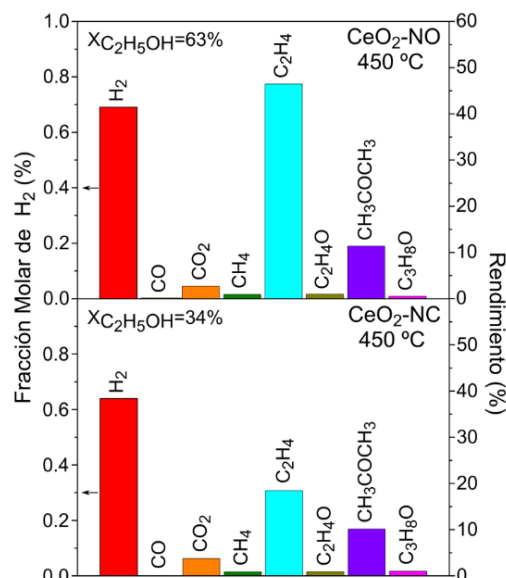


Figura 3. Rendimiento de producto a 450 °C en condiciones de ESR (H₂O:C₂H₅OH = 6:1, 800 m².h/molC₂H₅OH) para CeO₂-NC y CeO₂-NC.

Conclusiones

Los nanooctaedros de ceria mostraron conversiones de etanol más altas que los nanocubos durante los experimentos de ESR, pero tanto el TPSR-IR como los experimentos de reactividad apuntan a que la superficie de CeO₂(111) es más activa hacia la producción de etileno, es decir, la deshidratación de etanol. Por otro lado, los nanocubos revelaron una menor conversión de etanol, pero la superficie de CeO₂(100) parece ser mejor para romper el C-C y es más selectiva hacia H₂ y CO₂, en otras palabras, superior para el reformado de etanol.

Referencias

- [1] Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *Catal. Today*. 63 (2000) 327–335.
- [2] M. Li, Z. Wu, S.H. Overbury, *J. Catal.* 306 (2013) 164–176.
- [3] P. Li, X. Chen, Y. Li, J.W. Schwank, *Catal. Today*. 327 (2018) 90–115.
- [4] H.X. Mai, L.D. Sun, Y.W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.P. Zhang, H.C. Liu, C.H. Yan, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 24380–24385.
- [5] L. Yan, R. Yu, J. Chen, X. Xing, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1474–1477.
- [6] G. Zhou, B. Gui, H. Xie, F. Yang, Y. Chen, S. Chen, X. Zheng, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 160–165.
- [7] M. Tinoco, S. Fernandez-Garcia, M. Lopez-Haro, A.B. Hungria, X. Chen, G. Blanco, J.A. Perez-Omil, S.E. Collins, H. Okuno, J.J. Calvino, *ACS Catal.* 5 (2015) 3504–3513.
- [8] J. Han, H. Jun, S. Yoon, H. Lee, *J. Mol. Catal. A, Chem.* 335 (2011) 82–88.
- [9] J. Vecchiotti, P. Lustemberg, E.L. Fornero, M. Calatayud, S.E. Collins, S. Mohr, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Libuda, A.L. Bonivardi, *Appl. Catal. B Environ.* 277 (2020) 119103.