

ESTUDIO OPERANDO DE LA REACTIVIDAD DE ETANOL SOBRE NANOCUBOS DE ÓXIDO DE CERIO

Lovisa, Alexia

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC

Director: Collins, Sebastián

Codirector: Aguirre, Alejo

Área: Ciencias exactas

Palabras clave: Nanoformas CeO₂, Deshidrogenación de etanol, DRIFT operando

INTRODUCCIÓN

El bioetanol, producido a nivel mundial en grandes cantidades mediante la fermentación de azúcares y cultivos, se utiliza principalmente como biocombustible. Se espera un crecimiento en su mercado en la próxima década. Las biorefinerías exploran estrategias para valorizar materias primas renovables, generando productos de mayor valor agregado y producción de hidrógeno. El acetaldehído, derivado del etanol, es clave en la síntesis de diversos compuestos oxigenados. Su producción, a través de la deshidrogenación catalítica del bioetanol, permite la síntesis de moléculas como crotonaldehído, butano, 1,3-butadieno e isobuteno, además de generar hidrógeno para mejorar la viabilidad económica. Esta reacción se ha estudiado con catalizadores de cobre. También se han probado nuevos catalizadores metálicos para aumentar la productividad, pero el control de la selectividad se ha presentado como una dificultad. Se han observado mejoras en las selectividades utilizando óxidos metálicos. El CeO₂ es un material con propiedades versátiles ácido-base y redox, las cuales dependen de la cara cristalina expuesta. Para comprender y optimizar estas conversiones selectivas, se han realizado estudios con nanoformas de CeO₂ que exponen diferentes caras cristalinas. Overbury y col. investigaron la oxidación parcial de etanol en nanopartículas de CeO₂ con morfologías de nanooctaedros {111}, nanocubos {100} y nanovarillas con combinaciones de caras {110} y {100}. Estos sistemas mostraron diferencias marcadas en la selectividad para la deshidratación (obtención de etileno), deshidrogenación y descomposición del etanol. En el presente trabajo se investiga el mecanismo de reacción etanol sobre nanocubos de ceria, que exponen caras {100}, usando espectroscopia infrarroja (DRIFT) acoplada a un espectrómetro de masas.

OBJETIVOS

- Estudiar la reactividad del etanol sobre la superficie {100} del CeO₂.
- Identificar especies superficiales intermediarias y espectadoras y proponer un mecanismo de reacción.

Título del proyecto: Valorización de bioEtanol Empleando Catalizadores Nanoestructurados Basados en Oxido de Cerio Ultra-Disperso sobre Soportes con Morfología Controlada
Instrumento: CAI+D 2020 50620190100058LI
Año convocatoria: 2020
Organismo financiador: UNL
Director/a: Dr. Sebastián E. Collins

MÉTODOLÓGÍA Y RESULTADOS

Se llevó a cabo la síntesis de nanocubos de CeO_2 que exponen caras cristalinas $\{100\}$ mediante la ruta hidrotermal empleando NaOH . Sobre este sistema se estudió la reactividad de etanol mediante experimentos de espectroscopia en modo operando combinando infrarrojo en modo de reflectancia difusa (DRIFT) con espectrometría de masas (MS). Se empleó una celda DRIFT marca Harrick con ventanas de ZnSe , montada en un espectrómetro FTIR Nicolet 8700 (detector MCT). La composición del gas a la salida de la celda se analizó por MS empleando un espectrómetro Pfeiffer QMG 220. Luego de un tratamiento de limpieza de la muestra bajo flujo de O_2 (5%)/Ar (450°C , 30 min) y se realizó la adsorción y reacción a temperatura programada de etanol en He (1.15 % v/v) entre 100 y 450°C . Para analizar los datos obtenidos se emplearon herramientas de quimiometría, mediante análisis mediante de resolución de curvas multivariadas con mínimos cuadrados alternados (MCR-ALS).

Durante el ingreso de etanol a la celda a 100°C , se registró el incremento de señales IR asignadas a la adsorción de etanol sobre la superficie $\{100\}$ de los nanocubos de CeO_2 , con bandas típicas de especies etoxi a: [$\nu(\text{CH})$: 2963, 2925, 2872 y 2849 cm^{-1} , $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$: 1474 cm^{-1} , $\delta_{\text{s}}(\text{CH})$: 1380 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: 1118, 1096, 1063 y 1047 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CCO})$: 905 y 880 cm^{-1} (Fig. 1). En la Figura 2 se presenta la identificación de dos tipos de especies etoxi, nombradas etoxi monodentados (m-etO) y bidentado (b-etO).

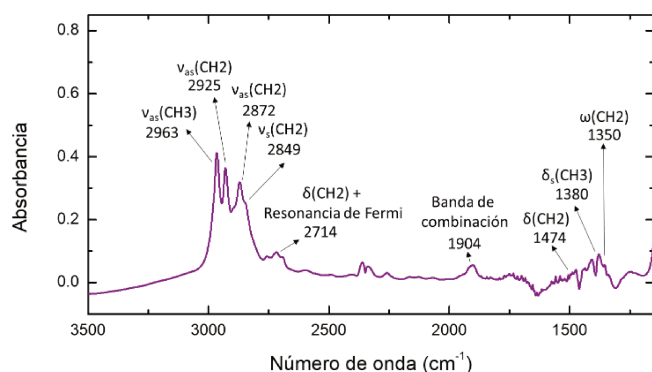


Figura 1: Espectro IR de adsorción de etanol a 100°C .

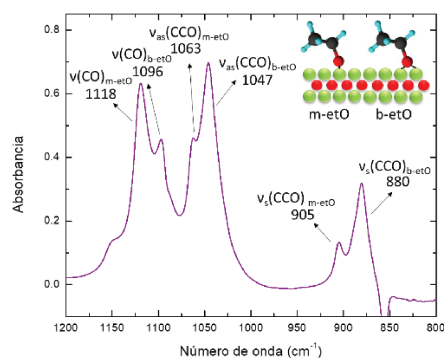


Figura 2: Asignación de señales características de los etoxis superficiales.

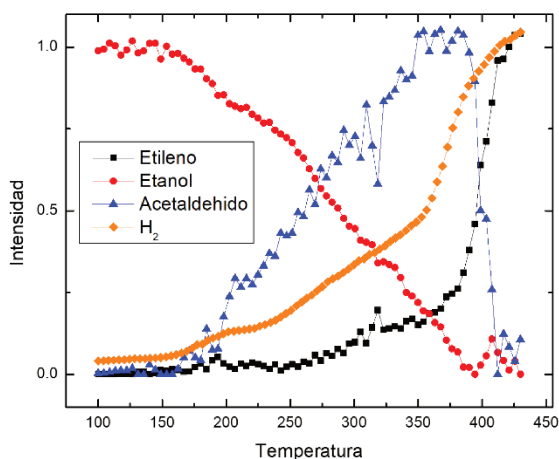


Figura 3: Evolución de las masas con la temperatura

Luego de completada la adsorción, se calentó la celda a 10°C/min hasta 450°C, bajo flujo constante de etanol, a fin de estudiar su reacción e identificar intermediarios superficiales y productos de reacción. La Figura 3 muestra las evoluciones de las señales de masas que identifican a etanol, acetaldehído, hidrógeno y etileno, obtenidas a partir del análisis de MCR-ALS de los espectros masas registrados. El consumo de etanol se registró a partir de 175 °C junto con la aparición del acetaldehído como producto de reacción y un incremento de la producción de H₂. La producción de acetaldehído pasa por un máximo alrededor de los 350°C y a mayores temperaturas se registra la producción de etileno, lo cual es coherente con la mayor energía de activación requerida para su formación.

alrededor de los 350°C y a mayores temperaturas se registra la producción de etileno, lo cual es coherente con la mayor energía de activación requerida para su formación.

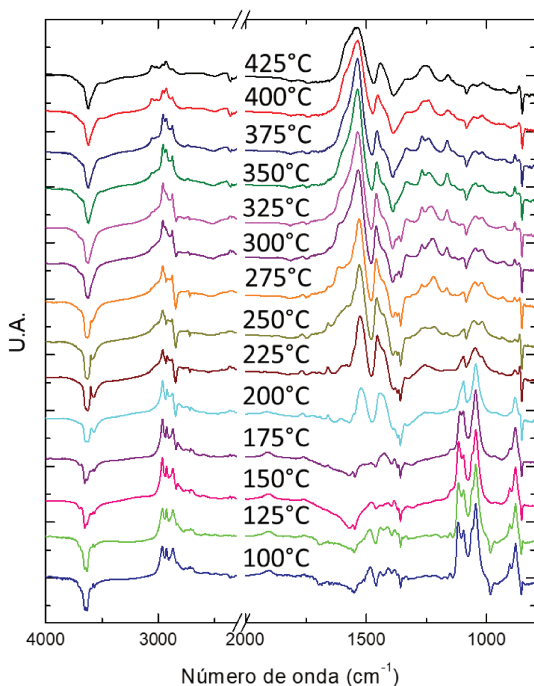


Figura 4: Espectros FTIR durante la reacción

Simultáneamente, se adquirieron espectros IR durante la reacción a temperatura programada (figura 4). Se observa la disminución de las bandas correspondientes a las especies etoxi a partir de los 200°C. Asimismo, desde aproximadamente 175 °C es posible registrar la formación de una nueva banda a 1766 cm⁻¹, que se asigna a acetaldehído adsorbido, junto con señales intensas a 1424 y 1550 cm⁻¹ correspondientes a especies acetato. A temperaturas superiores a 250°C se observan señales a 1545, 1460, 1315 y 1166 cm⁻¹ que se pueden asignar a especies enolato [CH₂CHOad], como se ha observado previamente a partir de la adsorción de acetaldehído en CeOx {111} y recientemente sobre ZrO₂. Esta especie intermedia fue corroborada en un experimento complementario de modulación que por brevedad no se incluye en este trabajo.

incluye en este trabajo.

Finalmente a temperaturas superiores a los 300°C se observa una señal a 3064 cm⁻¹ asignada al modo estiramiento ν(CH₂) de una especie etileno adsorbida, en acuerdo con su observación como producto en fase gas a alta temperatura.

Sobre la base de los resultados obtenidos, se propuso el mecanismo de reacción esquematizado en la figura 5. El etanol se adsorbe como etoxi, luego se oxida parcialmente a acetaldehído que es desorbido a la fase gas. A temperaturas mayores 350 °C, se registra la producción de etileno, que se produce a partir del intermediario superficial enolato.

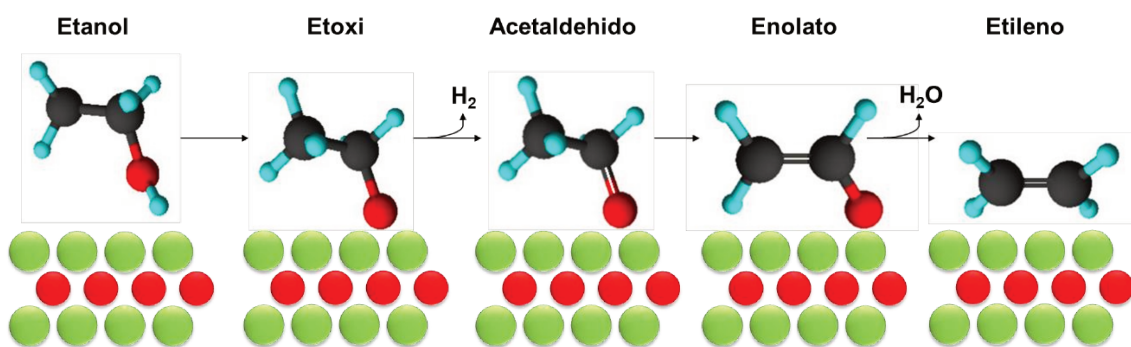


Figura 5: Mecanismo de reacción

CONCLUSIONES

Se investigó por espectroscopia DRIFT operando acoplada a MS la reacción de etanol a acetaldehído sobre nanocubos CeO_2 que exponen preferentemente caras $\{100\}$. El estudio de la reacción del etanol reveló que se produce un alto cubrimiento de especies etoxi y acetato. La mayor parte de los grupos acetato se comportan como especies espectadoras. Las señales de MS se identificaron usando MCR-ALS y a partir de estos resultados se propuso un mecanismo de reacción en el cual el etanol se convierte a acetaldehído a bajas temperaturas. A su vez, las especies acetaldehído superficiales se convierten a grupos enolato (formando un enlace $\text{C}=\text{C}$), como precursor de etileno. Los nanocubos de CeO_2 resultan prometedores como catalizadores selectivos de etanol a acetaldehído en el rango $200 - 350^\circ\text{C}$.

BIBLIOGRAFÍA

- Busca, G., Lorenzelli, V., Ramis, G., Saussey, J., Lavalley, J.C.; 1992, J. Mol. Struct. 267, 315–329.
- Calaza, F.C., Chen, T.-L., Mullins, D.R., Xu, Y., Overbury, S.H.; 2015, Catal. Today. 253, 65–76.
- Li, H., Sun, J., Li, G., Wu, D., Wang, Y.; 2020, Catal. Sci. Technol. 10, 935–939.
- Li, M., Wu, Z., Overbury, S.H.; 2013, J. Catal. 306, 164–176.
- Mann, A.K.P., Wu, Z., Calaza, F.C., Overbury, S.H.; 2014, ACS Catal. 4, 2437–2448.
- Moore, C.M., Staples, O., Jenkins, R.W., Brooks, T.J., Semelsberger, T.A., Sutton, A.D.; 2017, Green Chem. 19, 169–174.
- Preedavijitkul, S., Autthanit, C., Praserttham, P., Jongsomjit, B.; 2022, J. Environ. Chem. Eng. 10, 107542.
- Sun, J., Wang, Y.; 2014, ACS Catal. 4, 1078–1090.
- Tinoco, M., Sanchez, J.J., Yeste, M.P., Lopez-Haro, M., Trasobares, S., Hungria, A.B., Bayle-Guillemaud, P., Blanco, G., Pintado, J.M., Calvino, J.J.; 2015, ChemCatChem. 7, 3763–3778.
- Trovarelli, A., Llorca, J.; 2017, ACS Catal. 7, 4716–4735.
- Vecchietti, J., Pérez-Bailac, P., Lustemberg, P.G., Fornero, E.L., Pascual, L., Bosco, M.V., Martínez-Arias, A., Ganduglia-Pirovano, M.V., Bonivardi, A.L.; 2022, ACS Catal. 12, 10482–10498.