

## REFORMADO DE ETANOL: ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE ETANOL SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE CERIO-GALIO

**Julia Vecchietti<sup>a,\*</sup>, Sofía Giordano<sup>a</sup>, Susanne Mohr<sup>b</sup>, Sebastián Collins<sup>a</sup>, Jörg Libuda<sup>b</sup>, Adrian Bonivardi<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, 3000 Santa Fe, Argentina.

<sup>b</sup> Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen, Alemania.

\*E-mail: jvecchietti@santafe-conicet.gov.ar

### Resumen

En este trabajo se estudió la adsorción y reacción superficial a temperatura programada de etanol sobre CeO<sub>2</sub> puro y óxidos mixtos de Ce-Ga mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa y espectrometría de masas. La correlación de los resultados obtenidos por ambas técnicas permitió plantear un mecanismo para la reacción de etanol con la superficie de los soportes estudiados. El etanol se adsorbe disociativamente formando especies etoxi. Dichas especies se descomponen a partir de 150 °C para dar grupos acetato. Por encima de 190 °C se observó la liberación de etileno en el caso del CeO<sub>2</sub> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero no para los óxidos mixtos de Ce-Ga. Luego de la descomposición, los restos carbonosos fueron oxidados a temperatura programada con O<sub>2</sub>, y se observó que la evolución de CO<sub>2</sub> fue al menos el 40 % mayor en el CeO<sub>2</sub> respecto de los óxidos mixtos. Estos resultados sugieren que el etileno puede ser una de las fuentes de formación de coque sobre estos materiales. Se propone que la incorporación de cationes Ga<sup>3+</sup> a la ceria mejora su comportamiento oxidativo, lo que redundaría en una mayor estabilidad de los catalizadores basados en Ce-Ga frente al reformado de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno.

**Palabras clave:** ceria promovida, galia, TPSR, desactivación, reformado de alcoholes

### Abstract

In this work, the adsorption and temperature programmed surface reaction of ethanol on pure CeO<sub>2</sub> and Ce-Ga mixed oxides was studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy and mass spectrometry. The correlation of the experimental results obtained by these techniques allowed us to propose a mechanism for the reaction of ethanol with the surface of the supports. Ethanol is dissociatively adsorbed as ethoxy species. These species decompose upon heating the oxides above 150 °C to form acetate groups. Above 190 °C, ethylene was released in the case of CeO<sub>2</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but not for Ce-Ga mixed oxides. After the decomposition, the carbonaceous remains were oxidized by temperature programmed heating with O<sub>2</sub>, and it was observed that the CO<sub>2</sub> evolution was at least 40% higher in the CeO<sub>2</sub> with respect to the mixed oxides. These results suggest that ethylene could be one of the sources of coke formation on these materials. It is proposed that the incorporation of Ga<sup>3+</sup> cations to ceria improves its oxidative behavior, which would result in a greater stability of the catalysts based on Ce-Ga in the hydrogen production by steam reforming of ethanol.

**Keywords:** promoted ceria, galia, TPSR, deactivation, steam reforming of alcohols

## 1. Introducción

Hace un par de décadas atrás la preocupación por el calentamiento global originado a partir de las emisiones de CO<sub>2</sub> (principal gas causante del efecto invernadero) provenientes de la quema de combustibles fósiles, disparó el interés en el uso de H<sub>2</sub> como vector de energía para ser empleado en celdas de combustible. Por razones asociadas al almacenaje y transporte, resulta claro que es altamente conveniente que el “portador” de dicho vector se encuentre en estado líquido y que además posea baja toxicidad. Así, el etanol, que goza del privilegio de poder producirse a partir de recursos renovables [1], es un candidato propicio para tal fin ya que puede producir hidrógeno a partir de su reformado [2].

Uno de los desafíos en cuanto a la formulación de materiales catalíticos que se emplean en el reformado de etanol radica en el desarrollo de catalizadores activos que inhiban la formación de coque y la producción de CO. Se ha reseñado 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]. En particular, el Ga<sup>3+</sup> se incorpora en la estructura fluorita de la ceria y su adición mejora notoriamente la reducibilidad y las propiedades ácido-base respecto de la ceria pura [4,5]. Un aspecto no menor, es la adicional propiedad de estos óxidos mixtos de facilitar la disociación de H<sub>2</sub> en especies superficiales Ga-H, o en su defecto favorecer la recombinación de Ga-H para liberar hidrógeno molecular [5,6]. De lo anterior se espera que las propiedades catalíticas resultantes se vean beneficiadas con el empleo de óxidos mixtos de cerio-galio como nuevos soportes para el reformado de etanol.

Así, en este trabajo se estudió la adsorción y reacción superficial a temperatura programada (TPSR) de etanol sobre CeO<sub>2</sub> puro y un óxido mixto de Ce-Ga mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (TPSR-IR) y espectrometría de masas (TPSR-MS).

## 2. Experimental

Los soportes CeO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y dos óxido mixto de cerio dopado con galio (Ce/Ga = 90/10 y 80/20 mol/mol, de aquí en más, Ce90Ga10 y Ce80Ga20) fueron preparados a partir de sales de alta pureza y caracterizados en estudios previos [4-6]. La Tabla 1 resume las propiedades más importantes de la caracterización de los mismos.

**Tabla 1.** Características de los soportes.

Muestra	Ga <sup>a</sup> % p/p	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> m <sup>2</sup> /g	OSC <sup>c</sup> μmol O/g
CeO <sub>2</sub>	0	58	50
Ce90Ga10	4.26	108	-
Ce80Ga20	8.85	100	475
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	76	-

<sup>a</sup>XRF. <sup>b</sup>Superficie específica, método BET. <sup>c</sup>Capacidad de almacenamiento de oxígeno, TGA en H<sub>2</sub> a 200 °C.

### 2.1. Reacción y descomposición superficial de etanol a temperatura programada

#### 2.1.1. Espectroscopía infrarroja en modo reflectancia difusa (TPSR-IR)

Aprox. 100 mg de cada soporte se cargaron en una celda Harrick de alta temperatura con ventanas de ZnSe, montada en un espectrómetro FTIR Nicolet 8700 (detector MCT). Las muestras fueron pretratadas como sigue: 1) H<sub>2</sub> puro a 450 °C (15 min); 2) He a 450 °C (15 min); 3) O<sub>2</sub> a 450 °C (15 min); 4) O<sub>2</sub> hasta 100 °C; y 5) He a 100 °C (15 min). Luego, se introdujo una corriente gaseosa de etanol en He (2.3% v/v) a 100 °C (15 min), eliminándose el exceso de etanol mediante barrido con He (15 min, 100 °C). Finalmente, se calentó celda hasta 450 °C (5 °C/min) bajo flujo de He. En todos los casos el caudal de los gases fue de 60 cm<sup>3</sup>/min. Los espectros se registraron consecutivamente con un promedio de 25 scans y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.1.2. Espectrometría de masas (TPSR-MS)

Una cantidad de muestra equivalente a 10 m<sup>2</sup> de soporte 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 DRIFTS. Durante el TPSR-MS se escanearon las siguientes especies a la salida del reactor: H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, etileno, CO, acetaldehído, etanol, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 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).

### 2.2. Oxidación a temperatura programada (TPO).

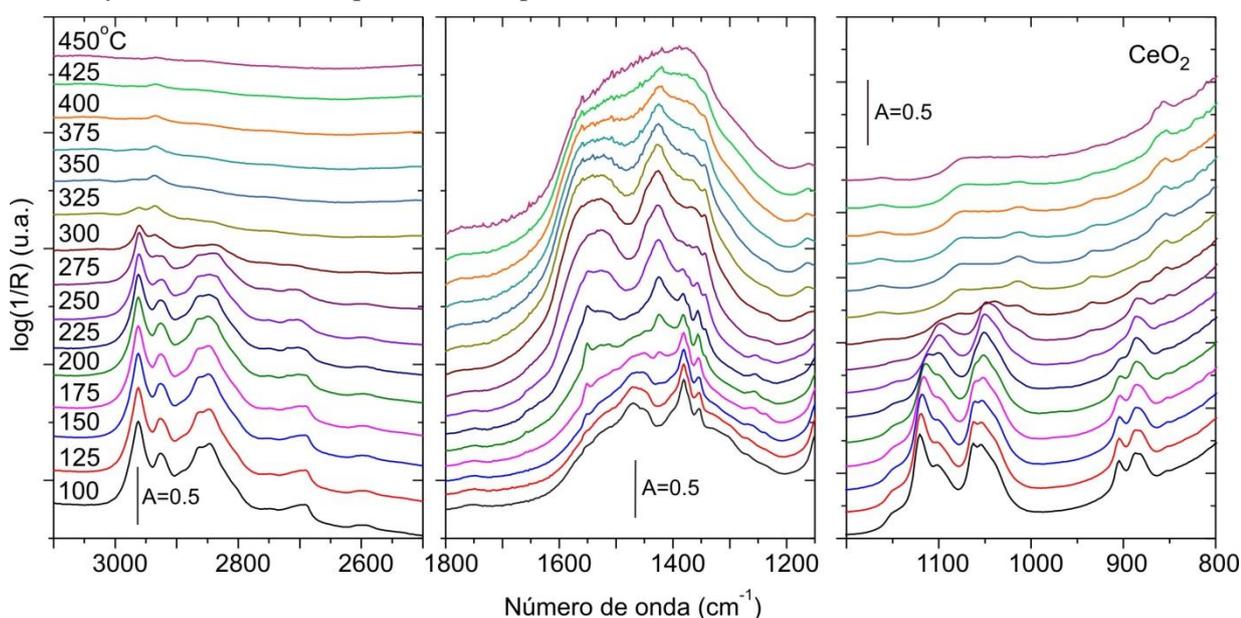
Luego del TPSR-MS las muestras se enfriaron y se calentaron hasta 450 °C bajo flujo de O<sub>2</sub> puro (10 °C/min) y se midió la evolución de las mismas señales mencionadas anteriormente.

## 3. Resultados y discusión

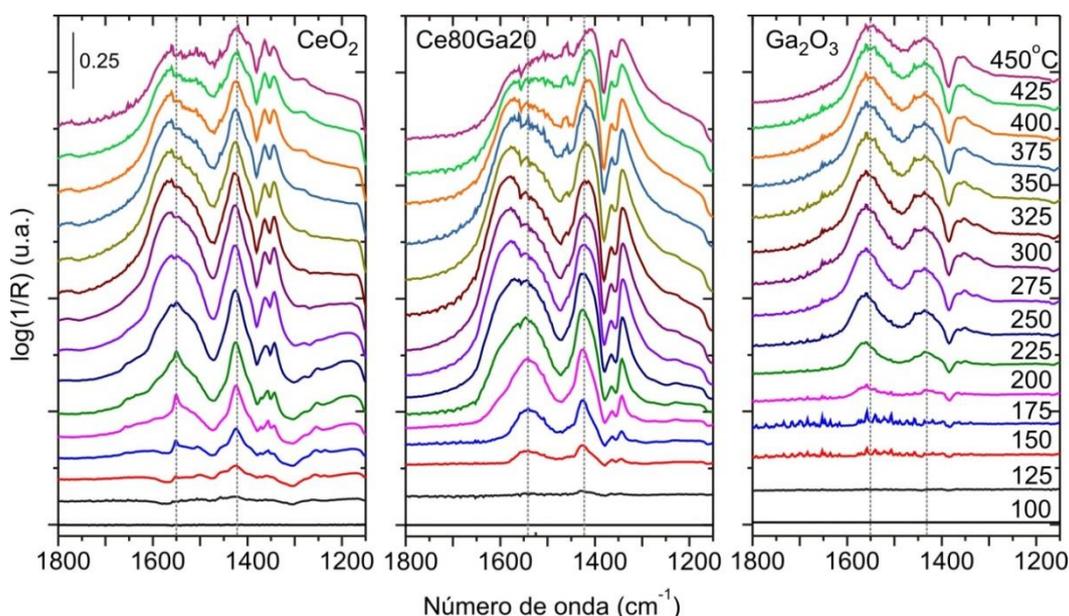
Los espectros IR luego de la adsorción de etanol sobre  $\text{CeO}_2$  mostraron las bandas típicas de especies etoxi [ $\nu(\text{CH})$ : 2962, 2925, 2866, 2845 y 2692  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$ : 1440  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{CH})$ : 1380  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ : 1120, 1103, 1063 y 1053  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CCO})$ : 904 y 887  $\text{cm}^{-1}$ ] [7,8] acompañadas con el consumo de grupos oxidrilos (bandas negativas a 3710, 3685 y 3660  $\text{cm}^{-1}$ ) propio de la quimisorción disociativa de etanol. Una banda adicional a 1572  $\text{cm}^{-1}$  ha sido atribuida a especies acetato como producto de la oxidación de los grupos etoxi por parte de los O superficiales de la ceria [7,8]. Así y todo, una fracción de etanol fisisorbido aún permanece sobre la superficie de la ceria (banda a 1250  $\text{cm}^{-1}$  asignada a  $\delta(\text{OH})$ ) [7,8] que desaparece luego del purgado con He). Sobre la superficie del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  se observaron los mismos tipos de bandas pero con intensidades notoriamente inferiores a las de  $\text{CeO}_2$ . Sin embargo, los espectros IR sobre los óxidos mixtos de Ce-Ga, fueron muy similares a los de ceria pura quizás por el efecto contrapuesto del incremento de la  $S_{\text{BET}}$  (ver Tabla 1) concurrente con la presencia de nanodominios superficiales de galia [9].

A modo de ejemplo, la Fig. 1 presenta los espectros IR resultantes de la descomposición de las especies adsorbidas sobre  $\text{CeO}_2$  puro al incrementarse la temperatura (TPSR-IR). Todas las bandas correspondientes a las especies etoxi disminuyen en intensidad entre los 150 y los 300  $^{\circ}\text{C}$ . Se notó, sin embargo, que las señales de  $\nu(\text{CO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{CCO})$  evolucionan a diferentes velocidades con el aumento de la temperatura: el conjunto de señales a 1099, 1053 y 887  $\text{cm}^{-1}$  disminuye más lentamente que el de los picos a

1120, 1063 y 902  $\text{cm}^{-1}$ , lo que sugiere que existen al menos dos tipos de especies etoxi. Por el tipo de estabilidad térmica, y en analogía con la reactividad de los grupos metoxi superficiales [10], resulta tentador asignar el primer grupo de aquellas señales a etoxi bidentado, mientras que el segundo correspondería a etoxi monodentado. Esto se contradice parcialmente con lo informado por Yee et al. [7] que sugirieron que los picos a 1107 y 1057  $\text{cm}^{-1}$  son originados por especie etoxi mono y bidentado, respectivamente. Pero la situación, por cierto, parece ser más compleja según el estudio de adsorción de etanol de Li et al. sobre  $\text{CeO}_2$  cristalizado con diferentes nanoformas que exhiben planos cristalográficos superficiales preferenciales y diferenciados: (100) para nanocubos, (111) para nanooctaedros y una mezcla de ambas facetas para nanovarillas de ceria [8]. Los nanooctaedros desarrollaron bandas a 1096, 1050 y 885  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en el caso de los nanocubos y nanovarillas, adicionalmente se detectaron bandas a 1120 y 905  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto, también es factible pensar que nuestro soporte de  $\text{CeO}_2$  policristalino exhibe una mezcla de planos cristalográficos y las bandas observadas en la región del estiramiento C-O y C-C-O son el resultado de distintos tipos de especies etoxi (mono y bidentado) adsorbidos sobre dichos planos. Está claro entonces que para una más ajustada asignación de estos conjuntos de bandas son necesarios estudios más detallados que involucren no solo el empleo de ceria en diferentes nanoformas sino también la combinación de cálculos teóricos, por ejemplo, mediante la teoría funcional de la densidad. Resultados similares se obtuvieron para el caso de



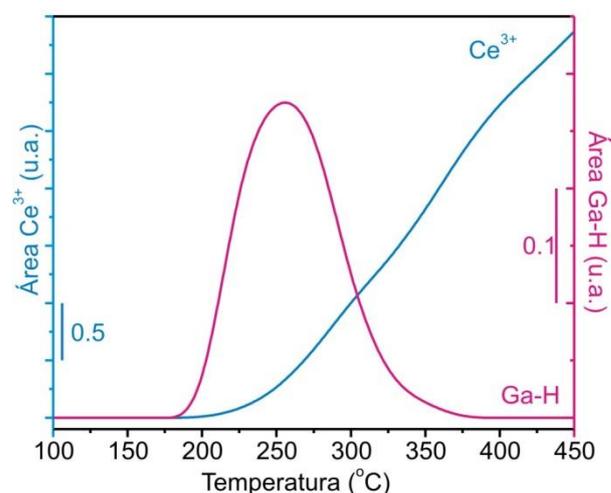
**Figura 1.** Espectros DRIFT a distintas temperaturas obtenidos durante el TPSR-IR de etanol para el  $\text{CeO}_2$  puro.



**Figura 2.** Espectros DRIFT registrados durante el TPSR-IR de etanol sobre los diferentes soportes.

Ce90Ga10 y Ce80Ga20 en esta región espectral. La Fig. 2 muestra los espectros IR adquiridos durante el TPSR de etanol sobre los soportes, en la región de 1800-1150  $\text{cm}^{-1}$  y luego de restarle el espectro registrado antes del incremento de la temperatura. A modo de ejemplo se presentan los resultados del soporte mixto con 20% at/at de Ga, pero se obtuvieron resultados similares para Ce90Ga10 en todos los experimentos. A partir de 150  $^{\circ}\text{C}$  comienzan a desarrollarse bandas a 1550 y 1425  $\text{cm}^{-1}$  tanto sobre  $\text{CeO}_2$  puro como ceria dopada con galio, que son atribuidas a especies acetato [7,8], posiblemente en coordinación puenteada ya que son siempre las más favorecidas cuando un grupo carboxilo reacciona con un óxido (i.e., formiato sobre ceria [11], ftalato sobre  $\text{CoO}_x$  [12]). Estas especies se descompusieron por encima de 250  $^{\circ}\text{C}$ , al mismo tiempo que se forman especies carbonatos que se evidencian a partir del ensanchamiento de los picos en la región comprendida entre 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  por la formación de múltiples bandas originadas por las diferentes coordinaciones de tales carbonatos. En el caso del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , las especies acetato se generan a mayor temperatura que sobre los soportes basados en ceria (por encima de los 200  $^{\circ}\text{C}$ ), y la intensidad de sus bandas IR fue notablemente menor, como es de esperarse por la menor concentración de especies etoxi sobre este óxido y la mayor labilidad de los carbonatos sobre galia. La menor temperatura requerida para formar especies acetato sobre los soportes basados en  $\text{CeO}_2$  puede deberse a su mayor reducibilidad respecto de la galia [5,9], es decir a una mayor movilidad de oxígeno superficial capaz de oxidar las especies etoxi a especies acetato. Además, las especies acetato son más estables sobre el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,

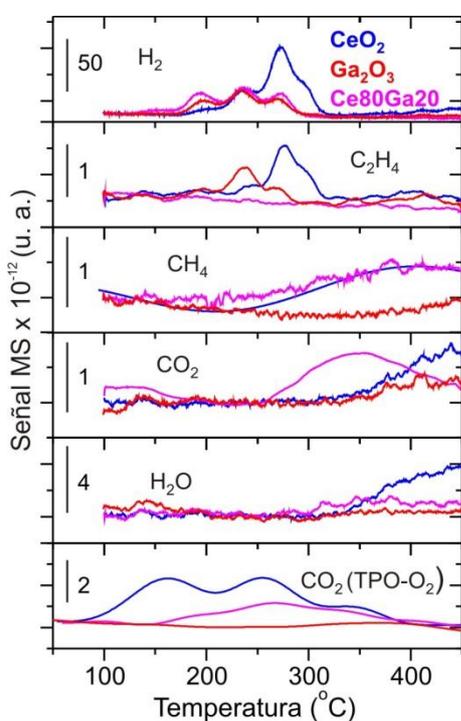
permaneciendo adsorbidas en todo el rango de temperatura, al mismo tiempo que se formaron menos especies carbonato. Finalmente, sobre ambos soportes basados en  $\text{CeO}_2$  a partir de los 250  $^{\circ}\text{C}$  se observó la evolución de una banda a 2130  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la transición electrónica  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  de iones  $\text{Ce}^{3+}$ , cuya intensidad creció con el aumento de la temperatura, estabilizándose a  $\sim 450$   $^{\circ}\text{C}$ . Se sugiere que la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  es la resultante del proceso de descomposición de las especies etoxi, las que liberan H capaces de reducir la ceria [11]. En los soportes que contienen Ga se detectó adicionalmente una banda a 1940, 1955 y 1970  $\text{cm}^{-1}$  en Ce90Ga10, Ce80Ga20 y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , respectivamente, atribuida a especies Ga-H [5, 6, 9]. En la Figura 3 se muestra la evolución de las especies Ga-H y  $\text{Ce}^{3+}$  con la temperatura durante



**Figura 3.** Evolución de la señal de  $\text{Ce}^{3+}$  (2130  $\text{cm}^{-1}$ ) y Ga-H (1955  $\text{cm}^{-1}$ ) con la temperatura durante el TPSR de Ce80Ga20.

el TPSR de Ce80Ga20. Podemos observar que la intensidad de la señal de Ga-H aumenta por dar acetato, mientras que por encima de los 250 °C son consumidas en la reducción de Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> [9]. En otras palabras, la formación de especies Ga-H asiste el proceso de oxidación de los fragmentos carbonáceos.

Los resultados del análisis de los productos gaseosos de los experimentos TPSR-MS y TPO se resumen en la Fig. 4. Se detectó la liberación de H<sub>2</sub> sobre todos los soportes entre 170 y 320 °C. En el caso del CeO<sub>2</sub> aparecen cuatro picos de liberación de H<sub>2</sub> a 200, 238, 272 y un hombro a 295 °C. Conjuntamente se detectó la desorción de etileno cuya evolución fue similar a la del H<sub>2</sub> tanto en las temperaturas de picos como en sus intensidades relativas. Finalmente, por encima de los ~ 300 °C, se observa un aumento en las cantidades de agua, metano y CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.** Trazas de TPSR-MS y TPO en CeO<sub>2</sub>, Ce80Ga20 y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La evolución de H<sub>2</sub> a partir de la galia mostró tres picos a similares temperaturas que los tres primeros registrados sobre la ceria y fueron casi idénticos a los de Ce80Ga20, con la desaparición del pico a ~ 300 °C. Sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son notorias también: la liberación de etileno, que hace mímica de la de H<sub>2</sub> pero con máxima intensidad a 240 °C, la menor eliminación de CO<sub>2</sub> y la ausencia de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O como productos de las reacción superficial de etanol. En particular, sobre el óxido mixto de Ce-Ga la liberación CH<sub>4</sub> fue similar a la de ceria, pero a diferencia de los otros soportes el CO<sub>2</sub> se desorbe a 100 °C menos y con un máximo a 350

°C. Quizas lo más destacable/llamativo sobre este soporte mixto de Ce-Ga fue la ausencia de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

La correlación de los resultados de TPSR-MS con los de DRIFTS permite plantear un mecanismo para la reacción de etanol con la superficie de los soportes estudiados. El etanol se adsorbe disociativamente formando especies etoxi y dejando H disponible en la superficie. Al calentar la ceria por encima de los 150 °C, las especies etoxi comienzan a descomponerse, al mismo tiempo que se detecta H<sub>2</sub> a la salida del reactor. El primer pico de H<sub>2</sub>, se puede asociar a la recombinación de los átomos de H resultantes de la deprotonación de las especies etoxi para dar acetato, mientras que el resto de los picos parecen acompañar a la formación del etileno. Li et. al. observaron un pico agudo de etileno a ~300 °C acompañado por H<sub>2</sub> sobre nanocubos y nanovarillas de ceria, pero no en nanooctaedros, y lo atribuyeron a la ruptura de los enlaces β-CH y C-O de las especies etoxi [8]. Ellos sugieren que a esta temperatura la barrera cinética es superada resultando en una desorción acelerada de etileno, y que la ruptura del β-CH es fuertemente dependiente de la estructura y se ve afectada por la presencia de H<sup>+</sup> cercanos o vacancias de oxígeno. En nuestro caso, también se ve un pico agudo a 270 °C y un hombro a 300 °C, que podría deberse a los dos tipos de etoxi con estabilidad térmica diferente observados por DRIFTS. En cuanto a la desorción de etileno a temperaturas menores a 250 °C, Li y col. propusieron dos mecanismos: 1) la ruptura de β-CH y C-OH que puede ocurrir cuando el etanol es adsorbido en óxidos ácidos adyacentes a un sitio de O básico [8,13] y 2) la adición de un átomo de H al α-C junto con la escisión del enlace C-O de un enolato [8]. Por encima de 250 °C la desorción de metano y CO<sub>2</sub> pueden estar ligadas a la descomposición de especies acetato, observados mediante DRIFTS a esta temperatura, dejando vacancias de oxígeno en la superficie [8]. El agua liberada a T > 300 °C es atribuida al proceso de reducción de la ceria por parte del H<sub>2</sub>. En el caso de la galia, vemos que el pico de H<sub>2</sub> a 200 °C es mayor que en el caso de la ceria pura, y esto podría deberse a que la formación de especies Ga-H observadas por DRIFTS facilita la recombinación a H<sub>2</sub>. Por otro lado, el etileno es desorbido principalmente a 240 °C, lo que podría significar que en Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ve beneficiado el mecanismo propuesto de menor energía, es decir, la ruptura β-CH y C-OH del etanol adsorbido como fue sugerido para óxido de aluminio [13]. En cambio, la formación de etileno a 300 °C, notoriamente menor en comparación con la ceria, está en concordancia con la menor cantidad de especies etoxi superficiales observada

por DRIFTS, y la ausencia de vacancias de oxígeno en la galia. Finalmente, la ausencia de metano y la menor cantidad de CO<sub>2</sub> observadas, puede explicarse a la luz de la menor concentración y mayor estabilidad de especies acetato detectadas por DRIFTS, mientras que la ausencia de agua se atribuye a la menor reducibilidad de este óxido. Finalmente, la sorpresiva no detección de etileno en el caso de los óxidos mixtos de Ce-Ga, encuentra sentido si se piensa en que estos óxidos poseen la capacidad de disociar con mayor facilidad el H<sub>2</sub> que la galia (y la ceria) para formar especies Ga-H [9] y que además los oxígenos de los enlaces Ce-O-Ga son mucho más lábiles respecto de los correspondientes a los óxidos puros [5]. Los resultados de TPSR mediante DRIFTS mostraron que la formación de especies Ga-H comienza al mismo tiempo que la descomposición de las especies etoxi, favoreciendo a su vez la reducción del Ce<sup>4+</sup>. Así, es posible que las especies etoxi se deshidrogenen y oxiden más fácilmente a especies acetato sobre los óxidos mixtos, sin dar tiempo a la formación, al menos detectable por espectrometría de masas, de etileno gaseoso. Además, la descomposición de las especies acetato también se ve favorecida por la mayor movilidad de oxígeno de los óxidos mixtos de Ce-Ga, reflejado en la liberación de CO<sub>2</sub> a menor temperatura respecto de los óxidos puros, como se describe a continuación.

El último panel de la Fig. 4 presenta la evolución del CO<sub>2</sub> durante el TPO. En el caso del CeO<sub>2</sub>, se observan tres picos de CO<sub>2</sub> a 160, 255 y 340 °C, lo que sugiere la oxidación de distintos tipos de especies carbonaceas remanentes sobre la superficie del óxido luego del TPSR de etanol. Se ha reportado en la bibliografía que la polimerización del etileno puede ser una de las principales fuentes de carbón en estos materiales [3]. Ahora, si bien el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liberó etileno, su polimerización estaría inhibida ya que el TPO no muestra rastros de CO<sub>2</sub> o, menos probable, que las especies carbonosas remanentes sean más estables que sobre ceria o de otra naturaleza. Finalmente, los óxidos mixtos de Ce-Ga, en consonancia con su incapacidad de producir C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en cantidades detectables, liberó CO<sub>2</sub> en proporciones inferiores a las de ceria, con picos a 190, 265 y 330 °C. Esto puede explicarse por la mayor labilidad de oxígeno en los óxidos mixtos de Ce-Ga frente a CeO<sub>2</sub> (ver Tabla 1 y [4, 5 9]) originada a partir de los O de la interface Ce-O-Ga [11] que permiten la oxidación de los fragmentos carbonáceos aún a bajas temperaturas como lo anticipa la evolución de la traza de CO<sub>2</sub> durante el TPSR-MS del óxido

mixto de Ce-Ga.

#### 4. Conclusiones

Este trabajo fuertemente sugiere que el comportamiento oxidativo de la ceria frente a etanol se ha mejorado con la incorporación de cationes Ga<sup>3+</sup> y permite avizorar una mayor estabilidad de los catalizadores basados en Ce-Ga frente al reformado de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos ANPCyT (PICT 2015-3651) y UNL-CAID (PI 50420150100066LI).

#### 6. Referencias

- [1] P. Ramírez de la Piscina, N. Homs; Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2459-2467.
- [2] D. Zanchet, J. B. O. Santos, S. Damyanova, J. M. R. Gallo, J. M. C. Bueno; ACS Catal. 5 (2015) 3841-3863.
- [3] H. Song, U.S. Ozkan; Energy Fuels 30 (2016), 5309-5322.
- [4] S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. del Río, S. Bernal, A. Bonivardi, Appl. Catal. A: Gen. 388 (2010) 202-210.
- [5] J. Vecchietti, S. Collins, W. Xu, L. Barrio, D. Stacchiola, M. Calatayud, F. Tielens, J. J. Delgado, A. Bonivardi, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 8822-8831.
- [6] G. Vilé, P. Dähler, J. Vecchietti, M. Baltanás, S. Collins, M. Calatayud, A. Bonivardi, J.J. Pérez-Ramírez, J. Catal. 324 (2015) 69-78.
- [7] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss; J Catal 186 (1999) 279-295.
- [8] M. Li, Z. Wu, S.H. Overbury; J. Catal. 306 (2013) 164-176.
- [9] J. Vecchietti, M. A. Baltanás, C. Gervais, S. E. Collins, G. Blanco, O. Matz, M. Calatayud, A. Bonivardi; J. Catal. 345 (2017) 258-269.
- [10] S. E. Collins, L. E. Briand, L. A. Gambaro, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi; J. Phys. Chem. C 112 (2008) 14988-15000.
- [11] P. G. Lustenberg, M. V. Bosco, A. L. Bonivardi, H. F. Busnengo, M. V. Ganduglia-Pirovano, JPCC 119 (2015) 21452-21464.
- [12] T. Xu, M. Schwarz, K. Werner, S. Mohr, M. Amende, J. Libuda, Chem. Eu. J. 22 (2016) 5384-5396.
- [13] S. Roy, G. Mpourmpakis, D.-Y. Hong, D.G. Vlachos, A. Bhan, R.J. Gorte, ACS Catal. 2 (2012) 1846-1853.