

ESTUDIO POR XANES IN-SITU DE LA RELACIÓN Ce^{4+}/Ce^{3+} EN CATALIZADORES DE $Ce_{0,9}Fe_xO_{2,8}$ PARA CONVERSIÓN DE BIOGÁS EN GAS DE SÍNTESIS

L. M. Toscani^{1*}; M.O. Mazan²; S.A. Larrondo³

¹ INN-CNEA-CONICET, Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Argentina. * lucia.toscani@cab.cnea.gov.ar

² Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina.

³ UNIDEF-CONICET-MINDEF, Departamento de Investigaciones en Sólidos, J. B. De La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

El óxido de cerio ha sido ampliamente estudiado en los últimos años por sus propiedades redox de gran interés para aplicaciones catalíticas y electrocatalíticas. La presencia de la cupla Ce^{4+}/Ce^{3+} le confiere al material una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno que puede ser incrementada aún más por la adición de dopantes aliovalentes a la red cristalina del CeO_2 . El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la temperatura y de la composición del combustible (H_2 o CH_4/CO_2) en la relación de Ce^{4+}/Ce^{3+} presente en la red de óxidos mixtos de Ce-Fe-O y su correlación con la actividad catalítica. Se prepararon óxidos por el método de complejación de cationes con ácido cítrico con las siguientes composiciones: $Ce_{1-x}Fe_xO_8$ con $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$ y algunas de ellas fueron impregnadas con NiO (5%at.Ni). Se realizaron ensayos in-situ por espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde de absorción (XANES) con radiación sincrotrón en el borde L_3 -Ce en la línea D06A-DXAS del LNLS, Campinas, Brasil. Se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada hasta $800^\circ C$ en H_2 5%v/v/He y ensayos de conversión de biogás sintético (CH_4/CO_2) a gas de síntesis (H_2/CO).

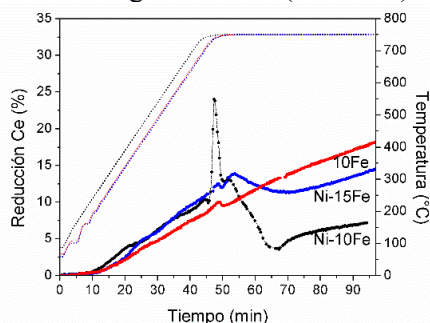


Figura 1: Grado de reducción del Ce en función del tiempo y de la temperatura durante los ensayos de XANES in-situ en atmósfera de biogás.

Los resultados obtenidos mostraron que la distribución de productos de reacción está fuertemente relacionada con el contenido de Ce^{4+}/Ce^{3+} presente en las muestras durante los ensayos en flujo de CH_4/CO_2 . La muestra Ni/ $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2,8}$ (Ni-10Fe) mostró una elevada producción de H_2 y CO a la vez que se observó un pico pronunciado en el grado de reducción del Ce a $750^\circ C$ (Figura 1) seguido de un rápida reoxidación, disminuyendo el grado de reducción a valores inferiores al 7%. Por su parte, el soporte de $Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_{2,8}$ (10Fe), no dio lugar a la producción de CO e H_2 y exhibió una tendencia lineal de reducción del Ce con el tiempo. La muestra Ni/ $Ce_{0,9}Fe_{0,15}O_{2,8}$ (Ni-15Fe) mostró un pico de reducción del Ce menos intenso que el de la muestra Ni-10Fe y una reoxidación posterior leve junto con una baja producción de CO e H_2 . Estos resultados se correlacionan con los obtenidos en ensayos de laboratorio donde se observó una mayor estabilidad de la actividad catalítica de la muestra Ni-10Fe en función del tiempo. De estos resultados se desprende que las muestras con mejor cinética de intercambio de oxígeno durante los ensayos en flujo de CH_4/CO_2 convierten el biogás en gas de síntesis con mayor resistencia a la desactivación.

Palabras clave: Ce-Fe, XANES, Biogás