

Coria, Ignacio Daniel ; Caratolli, Oscar ; Hernández Guiance, Sabrina N. ; Hamman, Diana

Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ a altas temperaturas

Energeia, Año 12, N° 12, 2014

Este documento está disponible en la Biblioteca Digital de la Universidad Católica Argentina, repositorio institucional desarrollado por la Biblioteca Central "San Benito Abad". Su objetivo es difundir y preservar la producción intelectual de la Institución.

La Biblioteca posee la autorización del autor para su divulgación en línea.

Cómo citar el documento:

Coria, I. D., et al. Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ a altas temperaturas [en línea]. *Energeia*, 12(12), 2014. Disponible en: <http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/repositorio/revistas/estudio-teorico-experimental-adsorcion.pdf> [Fecha de consulta:]

Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ a altas temperaturas

Director de línea: Dr. Ignacio Daniel Coria^{1,2}

Investigadores: Lic. Oscar Caratolli², Ing. Sabrina N. Hernández Guiance^{1,2}, Mg. Diana Hamman²

Director de tesis: Dr. Eduardo E. Mola^{1,2}

Co-directores: Dr. Víctor A. Ranea¹, Dra. I. Irurzun¹

Tesista: Ing. Sabrina N. Hernández Guiance^{1,2}

Becarios: Eliana Y. Lette, Emanuel Ayala, Fernanda Avigliano, Juliana Galliano, Lara Cantarini, Lilén Lucero, María José Heredia, Mariel Maurutto, Melisa C. Castellarin, Micaela Avedaño, Yair F. Malik.

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA-CONICET, Universidad Nacional de La Plata, Diag. 113 y 64, Sucursal 4, C.C. 16, 1900 La Plata.

² Facultad de Química e Ingeniería "Fray Rogelio Bacon", Universidad Católica Argentina. Crespo 1650, 2000, Rosario, Argentina.

Resumen: Los óxidos de azufre y nitrógeno son liberados al aire desde el escape de vehículos motorizados, de la combustión del carbón, petróleo, o gas natural, y durante procesos tales como la soldadura al arco, galvanoplastia, grabado de metales y detonación de dinamita. Además, son empleados en la producción de lacas, tinturas y otros productos químicos, como combustibles para cohetes, en la nitrificación de compuestos químicos orgánicos y en la manufactura de explosivos.

Debido a la amplia aplicación en estas producciones industriales, estos óxidos constituyen dos de los gases más importantes toxicológicamente. Cuando entran en contacto con la atmósfera, son degradados rápidamente al reaccionar con otras sustancias químicas, que por acción de la luz solar lleva a la formación de ácidos sulfúricos y nítricos, principales constituyentes de la lluvia ácida. Por otra parte, estos óxidos reaccionan con la luz solar formando de ozono, y smog en el aire.

Respecto a los efectos que producen en los seres vivos, niveles bajos en aire pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta, los pulmones, y posiblemente causar tos y una sensación de falta de aliento, cansancio y náusea. La exposición de animales preñados a los óxidos de azufre y nitrógeno ha producido efectos tóxicos en los fetos, además de alteraciones en el material genético de células de animales.¹ Por estos motivos, es de gran importancia desarrollar una tecnología que los elimine en forma económica, eficiente, y de bajo impacto al medio ambiente, la cual se compone principalmente, del catalizador Cr₂O₃/Al₂O₃.

Para llevar a cabo este trabajo, se realizaron espectros de desorción programada del SO₂, con el propósito de determinar energías de activación de procesos de desorción. Esta información se comparó con cálculos teóricos, basados en DFT (Density Functional Theory) y generados en el seno del Grupo de Sistemas Complejos, con el propósito de determinar los sitios preferenciales de adsorción del SO₂.

Se analizó experimentalmente la posible competencia por sitios de adsorción con otros gases como oxígeno. Se determinaron los sitios preferenciales de adsorción de S^o y la posible competencia con SO₂ experimentalmente y por cálculos basados en DFT. Bajo condiciones estequiométricas actualmente se investiga la reacción de reducción del SO₂, en presencia de hidrocarburos (principalmente CH₄) y de O₂ en función de la temperatura, con el fin de determinar la constante de velocidad de la reacción. Finalmente, en presencia de aire, se analizará la influencia del oxígeno sobre esta reacción.

Con el propósito de estudiar variaciones en la eficiencia del catalizador se realizarán ciclos de adsorción y desorción en atmósfera inerte y en presencia de oxígeno (suministrado por una corriente de aire). Además, se prevé hallar las energías de activación de la reacción global y reacciones intermedias, la tasa de producción de CO₂ dependiendo de las condiciones de experimentación, el balance de masa de carbono entre productos y reactivos, y el porcentaje de conversión CH₄ a CO₂, el cual a nivel ambiental tiene un poder de efecto invernadero 21 veces menor que su reactivo.

Se continuará con los trabajos teóricos dentro del estudio de la adsorción disociativa de CH₄

¹ Fuente: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts175.html

sobre Cr_2O_3 con O_2 previamente adsorbido, en estado molecular y en estado disociativo, y con SO_2 adsorbido previamente. Se investigará además la adsorción de CO , para hallar la energía de adsorción con la superficie y la estabilidad de las configuraciones optimizadas. Paso siguiente, se estudiará su interacción con un átomo de oxígeno coadsorbido y la posible formación de CO_2 . Otra alternativa es que el CO sea adsorbido en forma inestable, por lo que un porcentaje de CO podría desorberse sin formar CO_2 o quedar adsorbido por algún tiempo y llegar a envenenar la superficie. Se investigará la disociación de SO_2 , de O_2 y de CH_4 adsorbidos en forma individual. Se calcularán las energías de activación para la disociación parcial y total de la molécula SO_2 adsorbida. Se calculará la energía de activación para la disociación de la molécula O_2 adsorbida inicialmente en forma molecular. El objetivo de estudiar diferentes configuraciones geométricas para el sistema CH_4 disociado en Cr_2O_3 es hallar una energía de adsorción menor que la obtenida para este mismo sistema con el adsorbato sin disociar. Siguiendo a esta etapa, se coadsorberá O_2 para estudiar la posible formación de CO_2 .

Palabras clave: catalizador, quimisorción, pseudopotencial, energía de activación, espectrometría IR.

Abstract: The sulfur and nitrogen oxides are released into the air from motor vehicle exhaust, combustion of coal, oil, or natural gas, and during processes such as arc welding, electroplating, metal etching and detonation of dynamite. They are also used in the production of lacquers, dyes and other chemicals such as rocket fuels, nitration of organic chemicals and the manufacture of explosives.

Due to the wide application in these industrial productions, these oxides are two of the most important toxicologically gases. When in contact with the atmosphere, they are rapidly degraded by reacting with other chemicals, which by action of sunlight leads to the formation of sulfuric and nitric, major constituent of acid rain acids. Moreover, these oxides react with sunlight to form ozone and smog in the air.

Regarding the effects that occur in living beings, low levels in the air can irritate the eyes, nose, throat, lungs, and may cause coughing and shortness of breath, fatigue and nausea. The exposure of pregnant animals to sulfur and nitrogen oxides produced toxic effects in fetuses, in addition to alterations in the genetic material of animal cells. For these reasons, it is of great importance to develop a technology that eliminates economic, efficient, and low environmental impact, which is mainly composed of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

In order to market this work, spectra SO_2 programmed desorption were performed in order to determine the activation energy of desorption process. This information was compared with theoretical calculations based on DFT (Density Functional Theory) and generated within the Complex Systems Group, in order to determine the preferential adsorption sites of SO_2 .

Possible competition for adsorption sites with other gases such as oxygen was experimentally analyzed. Preferential adsorption sites S° and possible competition with SO_2 and experimentally based on DFT calculations were determined. Under stoichiometric conditions the reaction currently SO_2 reduction in the presence of hydrocarbons (mostly CH_4) and O_2 as a function of temperature, in order to determine the rate constant of the reaction is investigated. Finally, in the presence of air, the influence of oxygen this reaction will be discussed.

In order to study variations in catalyst efficiency of adsorption and desorption cycles in inert atmosphere and in the presence of oxygen (supplied by a current of air) is performed. In addition, it is expected to find the activation energies of the overall reaction and intermediate reactions, the rate of CO_2 production depending on experimental conditions, the mass balance of carbon between products and reactants, and the percentage of CH_4 to CO_2 conversion, environmental level which has a greenhouse to 21 times lower than its reactive.

We will continue with the theoretical work in the study of the dissociative adsorption of CH_4 on Cr_2O_3 with O_2 previously adsorbed in molecular state and dissociative state, and previously adsorbed SO_2 . CO adsorption was further investigated to find the energy of the surface adsorption and stability of the optimized configurations. Next step, we will study its interaction with co-adsorbed atom oxygen and the possible formation of CO_2 . Another alternative is that the CO is adsorbed unstable, so that a percentage of CO could be desorbed without forming CO_2 or remain adsorbed for some time, and reach the surface poisoning. Dissociation of SO_2 , O_2 and CH_4 adsorbed be investigated individually. Activation energies for the partial and total dissociation of SO_2 adsorbed molecule were calculated. The activation energy for the dissociation of O_2 molecule adsorbed in molecular form initially be calculated. In order to study different geometrical configurations for the system CH_4 is dissociated into Cr_2O_3 find lower adsorption energy than that obtained for the same system with the adsorbate undissociated. Next to this stage, will adsorb O_2

to study the possible formation of CO₂.

Keywords: *catalytic, chemisorption, pseudopotential, activation energy, IR spectrometry.*

Introducción

La emisión de dióxido de azufre por chimeneas industriales constituye una de las principales problemáticas ambientales, con las consecuencias ya conocidas de problemas para la salud de la población y con efectos nocivos como la lluvia ácida. El proyecto consiste en desarrollar un proceso catalítico de reducción de SO₂ que reúna las siguientes características:

- a) Eficiente.
- b) Económico.
- c) No genere subproductos.

En las chimeneas industriales, la reducción del SO₂ ocurre por reacción con CH₄, a la vez que este último es oxidado a CO₂ por el O₂. Por este motivo ambos se emplean como reactivos. Esta conversión es de gran importancia a nivel ambiental debido a que cada molécula de CH₄ contamina como si se emitieran 21 moléculas de CO₂ a la atmósfera. Por lo tanto, al emitir CO₂ en su lugar, se provoca un efecto contaminante 21 veces menor.

En la primera etapa, se caracterizaron óxidos de metales de transición (Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo) soportados en alúmina, con el objeto de hallar las condiciones aptas para lograr la mayor eficiencia en cada uno, mediante la adsorción del SO₂. El Cr₂O₃/Al₂O₃ resultó ser el mejor adsorbente de SO₂ entre los estudiados, el cual oxida, mediante este compuesto y en presencia de O₂, el gas CH₄ para obtener CO₂. Su uso se justifica además por su resistencia térmica, mecánica y su posibilidad de regeneración.

Dicha adsorción es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos, acompañado de un proceso de óxido-reducción del ión metálico. Apoya este mecanismo el hecho de que la cantidad de SO₂ adsorbido disminuye con el incremento de la temperatura (a partir de los 650°C).

En la segunda etapa se apuntó al estudio de las propiedades ácido-base y redox en una misma superficie. En la tercera se estudió la influencia del O₂, y sus modificaciones en la reacción entre SO₂ y CH₄.

Objetivos:

En esta última etapa, los objetivos fueron los siguientes:

- Estudiar cambios en la reacción al pasar de escala laboratorio a planta piloto utilizando una columna metálica de mayor diámetro.
- Desarrollar el estudio teórico de la adsorción de O₂ y CO₂ sobre el mismo sustrato, y el estudio de la cinética de la reacción entre CH₄, SO₂ y el O₂ por medio del programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package).
- Verificar, a través de los datos experimentales y teóricos y en colaboración con el Dr. V. A. Ranea y el Prof. E. E. Mola (INIFTA, UNLP), la presencia de especies sulfito y sulfato sobre la superficie del soporte.
- Estudiar la reducción del SO₂ con CH₄ en función de la temperatura para determinar la constante de velocidad de la reacción.
- Determinar variaciones en la eficiencia del catalizador mediante ciclos de adsorción y desorción, en presencia de oxígeno y de aire.
- Determinar sitios preferenciales de adsorción de S^o y la posible competencia con SO₂ experimentalmente y por cálculos teóricos.

Materiales y métodos utilizados

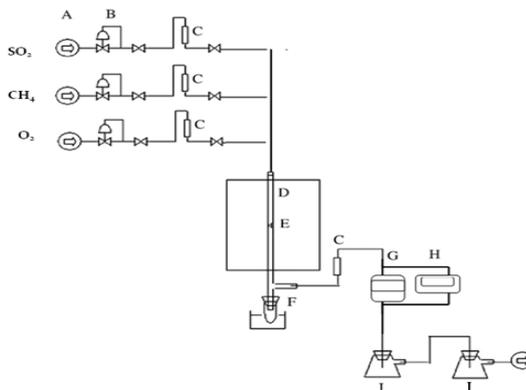
Fase experimental: Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de Rayos X, XPS y BET, determinándose su estructura cristalina, composición, superficie específica y volumen de poros. Paso siguiente, fueron sometidos a ciclos de temperatura bajo atmósfera inerte para estudiar su estabilidad térmica y la posible variación de los sitios activos con la temperatura. Luego se realizaron espectros de desorción programada del SO₂ con el propósito de determinar energías de activación en la desorción.

Se experimentó con diferentes masas de catalizador y caudales de los gases, se estudió la influencia del oxígeno, y la

regeneración del catalizador.

Actividades y metodología: el dispositivo experimental empleado se esquematiza y describe a continuación:

- | | |
|--|---|
| A – Suministro de reactivos (10ppm gas /N ₂) | G – Medidor de SO ₂ SafeLog 100 |
| B – Válvulas de seguridad | H – Medidor de CO ₂ . |
| C – Rotámetro | I – Erlenmeyer con agua destilada e indicador de pH |
| D – Horno eléctrico vertical | J – Erlenmeyer con Na(OH) |
| E – Soporte para sustrato | |
| F – Trampa de azufre | |



- Suministro de gases:** Dentro del equipo de experimentación se hicieron circular los gases reactivos SO₂, CH₄ y O₂, cada uno en una concentración de 10ppm en N₂. Se suministraron en forma individual desde un tubo de gas y se regularon mediante dos mecanismos: una válvula reguladora de caudal y un rotámetro con un rango de 50-500 ml/min. Además se hizo circular, para las experiencias de desorción, un flujo de N₂ también mediante un tubo de gas y dosificado por una válvula reguladora de caudal y un rotámetro de 50-500 ml/min.
- Sitio de reacción:** Para la experimentación se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por cuarzo y de forma tubular, de 0,6 cm de diámetro y 100 cm de largo y con dos muescas internas para soportar el relleno. Previo al lecho se presenta la primera zona del reactor que es la zona de precalentamiento de los gases ingresantes. El mismo se dispuso dentro de un horno vertical con sección circular y aberturas superior e inferior para extraer para limpiar y recargar y colocar luego el tubo de reacción. El horno es regulable hasta 1473 K mediante un termopar de hierro constantán. Allí se tiene la segunda zona que es la zona de reacción, sección del tubo donde se ubica, sobre las muescas y entre dos capas de lana de cuarzo, el óxido soportado en alúmina.
- Zona de medición de concentración de SO₂ y CO₂:** Por último se tiene la tercera zona que es la más externa y de descarga conectada en paralelo a dos registradores de gases. El primero, para detectar la concentración de SO₂, es un analizador de celda electroquímica específica *SafeLog 100, Quest Technologies* calibrado de modo que una concentración marcada de 3.5 representa 10ppm en concentración real, o sea, el total suministrado por el tubo. El segundo es un sensor infrarrojo que detecta CO₂, modelo *TES-1370 NDIR* con un rango de medición de 1 a 6000ppm. Luego la corriente se hizo burbujear en un frasco lavador con agua destilada para verificar la posible presencia de trióxido de azufre. Y por último se hizo burbujear la misma en una solución de hidróxido de potasio diluida, con el objeto de retener el dióxido de azufre remanente y evitar así la contaminación del aire presente en el laboratorio. Se estudiaron los óxidos de metales de transición del primer período, desde vanadio hasta níquel, soportados en alúmina.
- Preparación de muestras:** Los óxidos se prepararon en el laboratorio por el método de impregnación a partir del nitrato de Cromo: Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, marca FLUKA. El soporte empleado es gamma alúmina, la cual fue secada a 378 K durante 10 hs y luego calcinada a 873 K. Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de Rayos X, XPS y BET, determinándose el porcentaje de cristalinidad, el tipo de átomos y de enlace presentes en cada uno de ellos y su superficie específica.

Preparadas y caracterizadas, las muestras fueron sometidas a ciclos de temperatura bajo atmósfera inerte para estudiar su estabilidad térmica y la posible variación de los sitios activos con la temperatura. Al cabo de cada ciclo de temperatura, la muestra debió ser sometida a ensayos BET para determinar la posible variación de la superficie específica. Asimismo se evaluó la capacidad retentiva de SO₂ para cada una de las muestras.

Fase teórica: La información experimental se combinó con cálculos teóricos, basados en DFT (Density Functional Theory), con el propósito de determinar los sitios preferenciales de adsorción del SO₂.

Para los sistemas adsorbato-sustrato, se empleó una supercelda hexagonal cuyas constantes de redes son: $a = b = 4,954$ y $c = 20$ Å. El modelo empleado para el sustrato se conforma de una capa de cinco subcapas (Cr-O₃-Cr) de espesor

separadas por una zona de vacío para evitar las interacciones entre las mismas. La superficie empleada es 1x1. Al sustrato se le permitió relajar las nueve capas atómicas externas del junto con los átomos de cada adsorbato. Se llevó a cabo la optimización de cada una de las moléculas de adsorbato en estado gaseoso (celda cúbica de 10 Å de lado). Se calcularon las geometrías óptimas y las frecuencias vibracionales. Los resultados fueron comparados con la bibliografía de referencia.

Resultados experimentales

Síntesis de resultados

■ Experiencia: 2.0. $\text{CH}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Comentarios: Con el fin de llevar a cabo una experiencia en la que la medición de CO_2 sea lo más precisa posible, se procedió a cubrir una de las fuentes de muestreo del medidor, para evitar el contacto del detector de CO_2 con el CO_2 atmosférico. De este modo se logra una atmósfera con una concentración inicial nula de dicho gas dentro del equipo.

La experiencia arrojó los siguientes resultados, en los que la producción de CO_2 comenzó luego de los 1033 °K (760 °C) de temperatura. Esto se debe a que, en este punto, se comenzó a obtener la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de combustión completo. La curva ($[\text{CO}_2]$ vs Temperatura) comienza a ascender debido a que, a medida que aumenta la energía térmica, la eficiencia de conversión es mayor. Sin embargo, se llega a un punto en el que la reacción de combustión va disminuyendo su porcentaje de conversión provocando una caída en la cantidad de CO_2 producido hasta llegar al valor cero.

Caudales:

$\text{CH}_4 = 100 \text{ ml/min}$

$\text{O}_2 = 50 \text{ ml/min}$

$\text{SO}_2 = 250 \text{ ml/min}$

$T = 23 - 1000 \text{ °C} = 296 - 1273 \text{ K}$

Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,100 \text{ g}$

Resultados: Mediante cálculos de integración de área, se pudo calcular el área bajo la curva de producción de CO_2 . Se predijeron 1.368 ml de CO_2 , lo cual equivale a 2,33 mg o $3.19 \cdot 10^{19}$ moléculas.

■ Experiencia: 2.1.1. $\text{CH}_4 + \text{SO}_2$ en fase gaseosa

Comentarios: Esta reacción (en ausencia de oxígeno) nos permitirá comparar el poder oxidante del O_2 y el SO_2 frente al CH_4 . El par O_2, CH_4 se estudiará en la reacción 2.1.2. Se tiene en cuenta la relación estequiométrica entre reactivos de 1:2

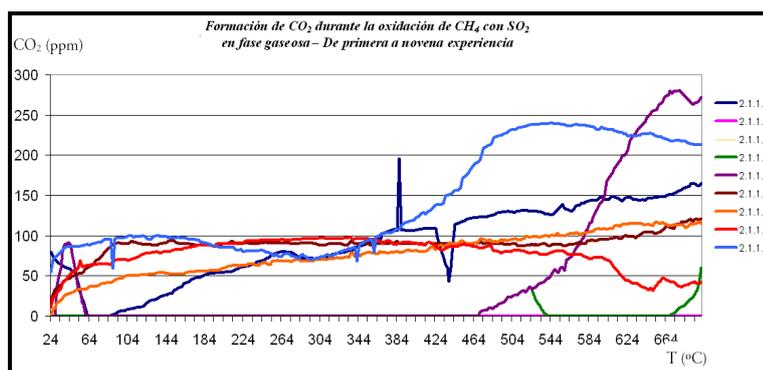
Caudales:

$\text{CH}_4 = 150 \text{ ml/min}$

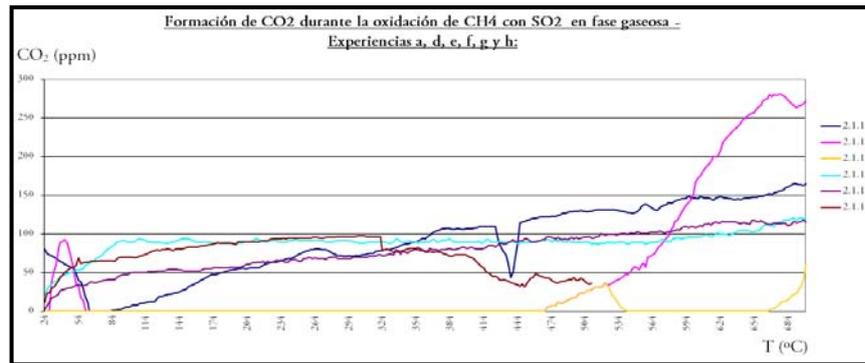
$\text{SO}_2 = 300 \text{ ml/min}$

$T = 23 - 700 \text{ °C} = 296 - 973 \text{ K}$

Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0 \text{ g}$



Resultados: Mediante cálculos de integración de área, se pudo calcular el área bajo la curva de producción de CO₂. Se predijeron 3.902 ml de CO₂, lo cual equivale a 11,2 mg $1.53 \cdot 10^{20}$ moléculas.



En base a las curvas anteriores, se calculó la energía de activación promedio de la reacción:

Tabla 1 – Energías de activación de la formación de CO₂ a partir de la reacción de CH₄ y SO₂ en fase gaseosa

| Experiencia | ΔE (J/mol) | ΔE (eV) |
|-----------------------|--------------------|-----------------|
| 2.1.1.a | 281.402 | 7.657 |
| 2.1.1.f | 333.957 | 9.087 |
| 2.1.1.g | 289.468 | 7.877 |
| 2.1.1.h | 340.443 | 9.264 |
| 2.1.1.i | 371.876 | 10.119 |
| Promedio (a-h) | 311.318 | 8.471 |

■ Experiencia: 2.1.2. CH₄ + O₂ en fase gaseosa

Comentarios: Se propone estudiar la reacción de combustión entre CH₄ y O₂ en fase gaseosa. El objetivo es determinar el grado de influencia de la temperatura en dicha reacción independientemente de la actividad aportada por el catalizador. Además, se pretende comparar el porcentaje de conversión de CH₄ a CO₂ en presencia de SO₂ y de O₂ y el mismo porcentaje en presencia de O₂ únicamente. De este modo, se podría averiguar de qué reactivo provienen los átomos de oxígeno pertenecientes al CO₂, si provienen del SO₂ o el O₂ del medio.

Caudales:

CH₄ = 100 ml/min

O₂ = 200 ml/min

T = 23 - 1000 °C = 296 - 1273 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0 g

Resultados: No se detectó producción de CO₂

■ Experiencia: 2.3.1. CH₄ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃

Comentarios: Se estudió la interacción del CH₄ sobre el catalizador en estudio. Previamente, se hizo pasar N₂ dentro del equipo de experimentación, con el fin de evitar la reacción del CH₄ con el oxígeno atmosférico.

Caudales :

CH₄ = 250 ml/min

T = 23 - 1000 °C = 296 - 1273 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,025 g

Resultados: No se detectó producción de CO₂.

■ **Experiencia: 2.3.1.2. CH₄ + O₂ en fase gaseosa**

Caudales:

CH₄ = 100 ml/min

O₂ = 200 ml/min

T = 23 - 1000 °C = 296 - 1273 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0 g

Resultados: No se detectó producción de CO₂. Este resultado es esperado, ya que la oxidación del metano con oxígeno produce una reacción de combustión a partir de los 2273 K.

■ **Experiencia: 2.3.2. CH₄ + SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃**

Comentarios: Se estudió la interacción del CH₄ con el SO₂ sobre el catalizador en estudio. El objetivo es saber el origen de los O₂ del CO₂ que se forma como producto. Estos pueden provenir tanto del SO₂ como del O₂ existente del medio.

La reacción es $\text{CH}_4 + 2\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{S}^\circ + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

A pesar de que la relación estequiométrica entre los gases reactivos es de 1:1, se emplearán caudales iguales. En la próxima experiencia, se respetará dicha proporción.

Caudales:

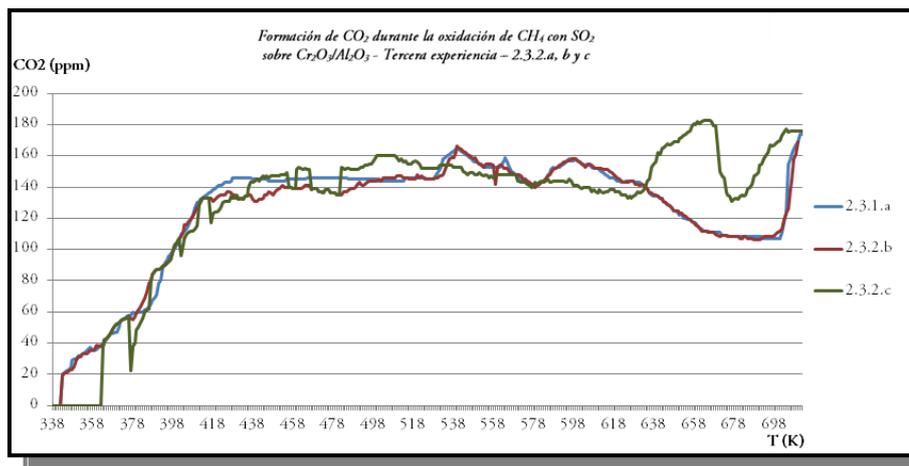
CH₄ = 200 ml/min

SO₂ = 200 ml/min

T = 23 - 1000 °C = 296 - 1273 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,020 g

Resultados: Las curvas muestran un comportamiento muy similar desde el rango de temperatura ambiente hasta los 703 K.



■ **Experiencia: 2.3.3. CH₄ + SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃**

Comentarios: Se estudió la interacción del CH₄ con SO₂ sobre el catalizador en estudio. El objetivo es saber el origen de los O₂ del CO₂ que se forma como producto. La reacción principal es $\text{CH}_4 + 2\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{S}^\circ + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Se respeta la relación estequiométrica, del 1:2.

Caudales:

CH₄ = 150 ml/min

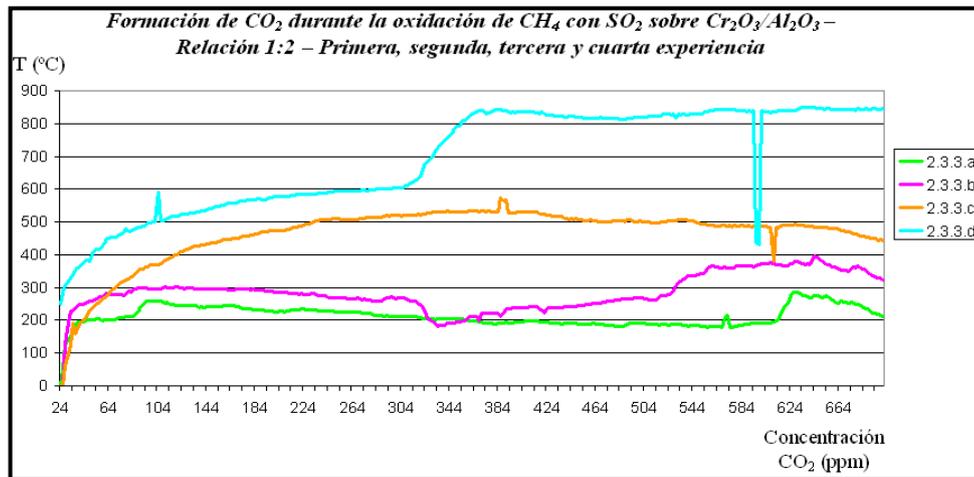
SO₂ = 300 ml/min

T = 23 - 700 °C = 296 - 973 K

Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,010 \text{ g}$

Resultados: La producción de CO_2 es mucho menor en el intervalo de temperaturas que se está empleando en la presente serie de experiencias. Sin embargo, se detecta gas producido a partir de los 25°C de temperatura. Se deduce que es probable que el comienzo de la reacción sea independiente de la presencia del catalizador empleado.

- El ascenso de la concentración de CO_2 en la reacción en fase gaseosa tiene un comportamiento muy similar al ascenso que se lleva a cabo en la primera y segunda experiencia sobre el catalizador, teniendo en cuenta la diferencia entre los valores obtenidos. Los valores de concentración difieren en 200 ppm aproximadamente, pero el comportamiento de las curvas son muy semejantes.



■ Experiencia: 2.3.4. $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Comentarios: Se estudia la oxidación del CH_4 con O_2 sobre el catalizador en estudio. El objetivo es saber el origen de los O_2 del CO_2 que se forma, junto con las características generales de la presente reacción, tales como: cantidad de moléculas de CO_2 producidas, temperatura a la que comienza a producirse, variación de su concentración respecto de la temperatura (y al tener un coeficiente de calentamiento constante, una varía independiente podría ser el tiempo), y la cinética de reacción.

Caudales:

$\text{CH}_4 = 100 \text{ ml/min}$

$\text{O}_2 = 200 \text{ ml/min}$

$T = 23 - 1000^\circ\text{C} = 296 - 1273 \text{ K}$

Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,010 \text{ g}$

Resultados:

- 1) Existe una diferencia entre la reacción ($\text{SO}_2 + \text{CH}_4$) en Fase Gaseosa y sobre el catalizador Cr_2O_3 . En presencia del catalizador se observa un claro aumento en la producción de CO_2 a partir de los 435°C
- 2) En la reacción $\text{O}_2 + \text{CH}_4$ no se observa producción alguna de CO_2 en fase gaseosa hasta temperaturas de 1273 K .
- 3) Los resultados permiten observar que, en presencia del catalizador, la Retención del SO_2 se alcanza y es eficiente a una temperatura de 500°C . Por Retención entendemos un aumento significativo en la velocidad de la oxidación del metano y la consiguiente reducción (y retención) del SO_2

■ Experiencia: 2.3.6. $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Comentarios: Con el fin de estudiar esta zona de aumento del gas producto con mayor detalle (con comportamiento de raíz cuadrada), se programó un aumento “escalonado” de la temperatura. Se comienza desde los 50°C , y se asciende cada 15°C hasta llegar al valor máximo de 230°C . En cada valor de temperatura, se mide la producción de CO_2 durante 7 minutos. Luego, con los datos recopilados se realizaron grafías del logaritmo neperiano de la concentración de CO_2 producido respecto del inverso de la temperatura en unidades Kelvin. Con este tipo de curvas.

Desde el punto de vista experimental, la cinética química consiste en la determinación de la constante de velocidad, el

orden de la reacción y la energía de activación; desde el punto de vista teórico consiste en proponer un mecanismo de reacción que incluye determinadas etapas para pasar de reactante a productos de reacción.

Se calcularon las energías de activación correspondientes a las gráficas de las experiencias recientes, las cuales consisten en estudiar la concentración de CO_2 producida respecto de la temperatura, tomada en intervalos de 5°K .

■ Experiencia: 2.4.1. $\text{CH}_4 + \text{SO}_2$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

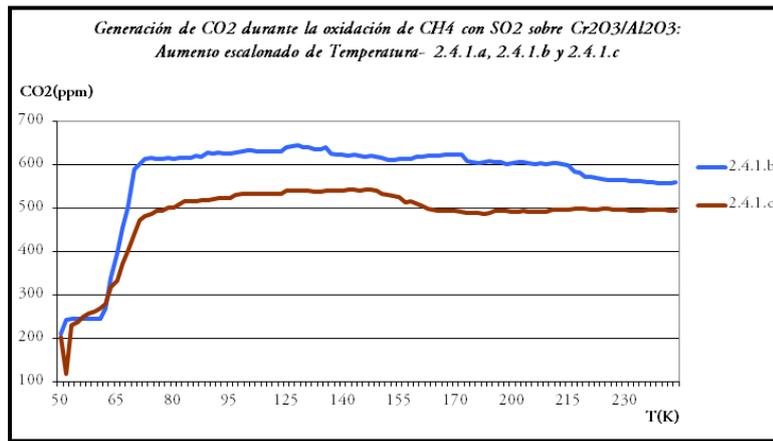
Caudales:

$\text{CH}_4 = 100 \text{ ml/min}$

$\text{SO}_2 = 400 \text{ ml/min}$

$T = 50 - 400^\circ\text{C} = 323 - 673 \text{ K}$

Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,100 \text{ g}$



Resultados: En la presente gráfica se comparan las tres experiencias en las que se aumentó la temperatura de 50 a 230 $^\circ\text{C}$. Las dos últimas tienen un comportamiento similar, por lo que es necesario continuar realizando experiencias en las que se mantengan las mismas condiciones de experimentación. Se recomienda sin embargo, acotar el intervalo de temperaturas de experimentación en el rango en el que el comportamiento de las curvas asciende en forma brusca.

■ Experiencia: 2.4.2. $\text{CH}_4 + \text{SO}_2$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Comentarios: En etapas anteriores del presente trabajo, se detectó una tendencia a aumentar el CO_2 producido en la oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 sobre el catalizador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, en el intervalo de temperatura de los 50 a los 200 $^\circ\text{C}$. Luego de estas temperaturas, dicha concentración parece alcanzar un valor relativamente estable. El aumento programado de la temperatura empleado hasta el momento consiste en emplear un coeficiente de calentamiento lineal de 10.8°K/min . En esta serie de experiencias, el intervalo de temperaturas fue reducido de 25 a 110 $^\circ\text{C}$, con el fin de estudiar esta reacción en detalle.

El procedimiento consistió en armar un lecho de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, con una masa de 0,10 g. luego se hizo pasar SO_2 y CH_4 , respetando la relación estequiométrica 2:1. Mientras, se monitoreó la concentración de CO_2 producido a la salida del equipo junto con la posible concertación de SO_2 que pudiera atravesar el lecho sin reaccionar. El valor de CO_2 tomado para la recopilación de datos es aquél que se obtiene un vez que la concentración se estabiliza, para un valor de temperatura determinado. Los intervalos de muestreo fueron establecidos cada 5°C .

Caudales:

$\text{CH}_4 = 100 \text{ ml/min}$

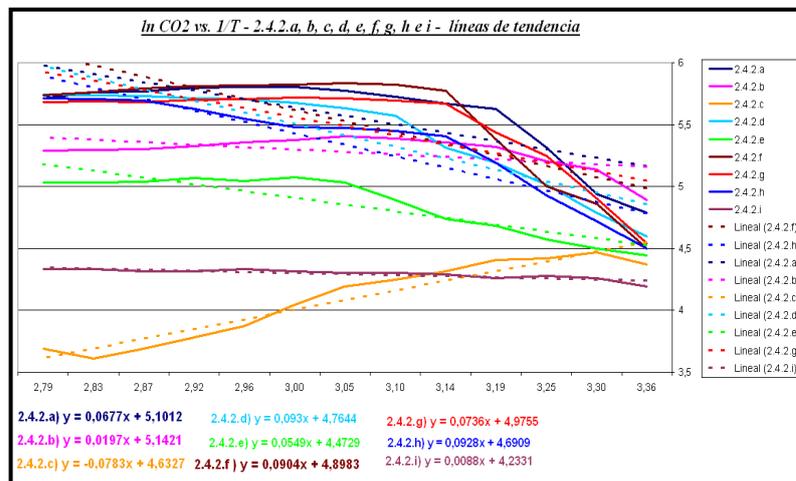
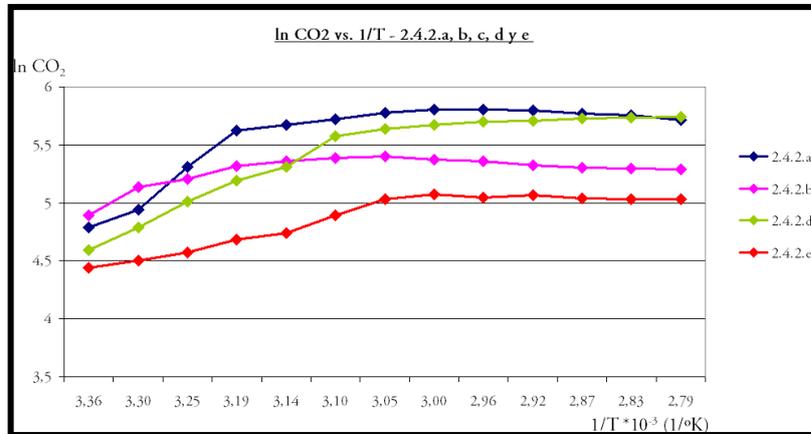
$\text{SO}_2 = 200 \text{ ml/min}$

$T = 25 - 110^\circ\text{C} = 298 - 383 \text{ K}$

Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,100 \text{ g}$

Resultados: Las experiencias realizadas en la serie 2.4.2 consistieron en la formación de CH_4 con SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, durante el aumento escalonado de la temperatura. En cada valor se esperó el tiempo necesario hasta que se estabilizó la concentración de gas producto.

Analizando las 9 experiencias en las que se emplearon las condiciones mencionadas, hubo 5 que mantuvieron un comportamiento similar y otras 4 que se desviaron muy por debajo de las primeras. Por lo tanto, se concluye que se, hasta este punto, hay baja reproducibilidad de los datos. Las divergencias observadas pueden deberse a dos factores, los cuales son: 1. Irregularidades en la superficie del sustrato: tanto las dos capas de lana de cuarzo como la capa de catalizador deben estar distribuidos en forma homogénea, para evitar el desvío de los gases reactivos a través de grietas o zonas de menor espesor del lecho. 2. Irregularidades en la medición del equipo detector de CO₂: tiene una precisión de 1ppm en un rango de humedad relativa de 30-95% y de temperatura de -20 a 60 °C. Se debe verificar este aspecto mediante la medición directa de CO₂ emitido por un tubo que contenga este reactivo, con una concentración previamente conocida.



Paso siguiente, se compararon las energías de activación para las experiencias de SO₂ y CH₄ sobre el catalizador:

Tabla 2 – Energías de activación de la formación de CO₂ a partir de la reacción de CH₄ y SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ (masa = 0,100 g)

| Experiencia | ΔE (J/mol) | ΔE (eV) |
|-----------------|--------------------|-----------------|
| 2.4.1.a | 1.2766 | 0.035 |
| 2.4.2.a | 2.2337 | 0.061 |
| 2.4.2.d | 3.0685 | 0.083 |
| 2.4.2.e | 1.8114 | 0.049 |
| 2.4.2.f | 2.983 | 0.081 |
| 2.4.2.g | 2.429 | 0.066 |
| 2.4.2.h | 3.062 | 0.083 |
| Promedio | 2.409 | 0.066 |

■ Experiencia: 2.4.4. CH₄ + SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃

Comentarios: En las experiencias anteriores se observó que hay importantes divergencias en las curvas obtenidas. Se infiere que uno de los factores causantes es la presencia de CO₂ y O₂ ambiental en el equipo.

En las mismas, previamente se limpió el equipo con N₂ con el fin de eliminarlos. Por este motivo, en una nueva serie de experiencias se suministra CH₄ en concentración de 10ppm diluida en N₂, durante un intervalo de temperaturas de 12 a 900°C o hasta que la concentración de gas producto llegue a cero, mediante su ascenso lineal. Se busca hacer reaccionar la totalidad de CH₄ con el fin de verificar la precisión de las mediciones de CO₂ producido.

Caudales:

CH₄ = 50 ml/min

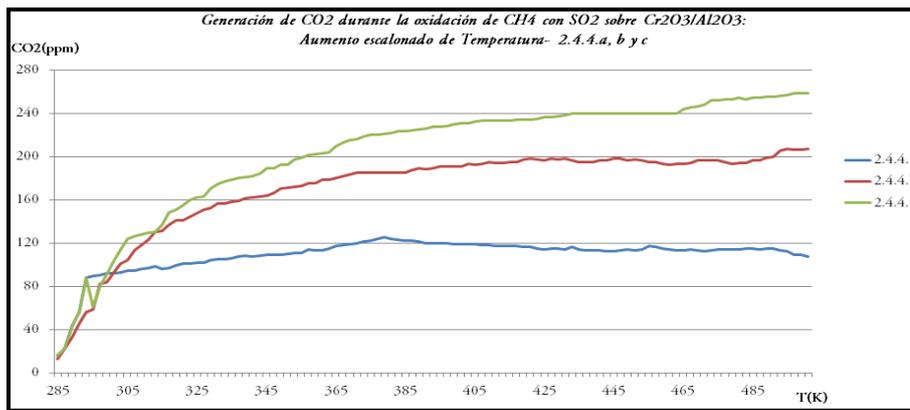
SO₂ = 250 ml/min

T = 25 - 110 °C = 298 - 383 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,100 g

Resultados: Hay salida de CO₂ desde el comienzo. En la primera experiencia, la detección CO₂ llegó a cero. Sin embargo, en la siguiente no se logró este comportamiento. Además reobserva que la producción de CO₂ aumenta con la temperatura y se estabiliza a valores crecientes en los dos días siguientes, lo cual es motivo de incertidumbres. Los motivos pueden ser los siguientes:

- Hay una fisura en la columna, que se dilata al aumentar la temperatura permitiendo la entrada de aire.
- La entrada al detector está permitiendo la entrada de aire al sistema. Por lo tanto, se revisarán nuevamente todas las conexiones a la columna: las entradas al sistema y la conexión al detector. Luego se repetirán las experiencias con CH₄. Si se siguen obteniendo divergencias en las curvas de CO₂ se enviará a reparar la columna de cuarzo.
- Avalan estas hipótesis el hecho de que, en experiencias anteriores, donde se emplearon los gases reactivos CH₄ + O₂, no se obtuvo producción de CO₂ hasta altas temperaturas (el detector de CO₂ se mantuvo en cero).



■ Experiencia: 2.5. CH₄ + SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃

Comentarios: Se emplearon los tres gases reactivos, con proporciones estequiométricas: CH₄ : SO₂ : O₂ = 1:1:0. Se comenzó a temperatura ambiente, se midió la concentración de CO₂ emitida en ese valor junto con la concentración de SO₂ y se continuó con el ascenso escalonado de la temperatura. Cada 5K, se realizó una medición simultánea de ambos gases. Previo al comienzo de la experiencia, no se limpió la superficie del catalizador con un pasaje de N₂, ya que se busca trabajar con las condiciones en las que se encontraría dicho Cr₂O₃/Al₂O₃ al operar en una chimenea del tipo industrial (presión atmosférica, altas y variables temperaturas, contacto con gases atmosféricos como O₂, CO₂, etc)

Caudales:

CH₄ = 100 ml/min

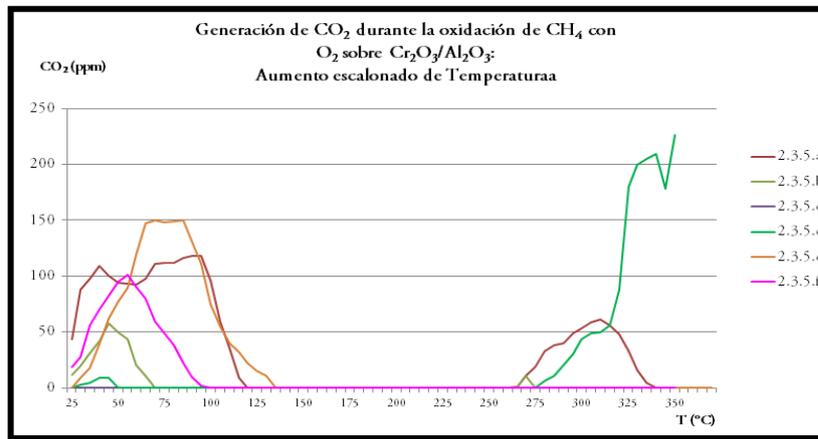
SO₂ = 100 ml/min

T = 25 - 350 °C = 298 - 573 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,100 g

Resultados: Durante cada una de las experiencias, sólo se registró emisión de SO₂ luego de los 493K en la experiencia 2.5.b, y en las otras dos a partir de los 548K, con una concentración de 0.1 ppm. Al llegar a los 623K, este valor llega en

las experiencias a y c a 0.3 y en la experiencia b a 0.6. Se observa emisión de CO_2 a partir de los 443 K. las experiencias a y c muestran curvas similares, con un valor de concentración máxima emitida de 113 ppm. Hay ascenso de dichas curvas hasta llegar a los 540K, donde hay una tendencia a estabilizarse.



■ Experiencia: 2.3.5: $\text{CH}_4 + \text{SO}_2$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Comentarios: Se comenzó el suministro de N_2 a temperatura ambiente. Luego, se continuó con el ascenso lineal de este parámetro, hasta llegar a los 323K. Durante este proceso, se midió la concentración de CO_2 emitida, proveniente de los gases atmosféricos adsorbidos en la superficie catalítica (además de una fracción contenida en el aire ambiental contenido dentro de la columna de cuarzo). Al llegar a los 323K, se verificó la ausencia total de concentración de CO_2 registradas en el medidor. Luego, se dejó atemperar el equipo nuevamente a 298K, para luego comenzar con la experiencia.

Se realizaron 12 experiencias, en donde se empleó una muestra de catalizador por cada una. Previamente a realizarlas, se llevó a cabo la “limpieza” de la superficie catalítica, mediante el suministro de N_2 conjuntamente con un ascenso de temperatura en el sitio de reacción (ver Pre-tratamiento de las muestras). Paso siguiente, se suministraron los gases O_2 y CH_4 (en relación estequiométrica, 1:2) a flujo constante, junto con el aumento escalonado de temperatura. Para tal fin, se comenzó a 298 K, se midió la concentración de CO_2 emitida en ese valor una vez estabilizada, y se continuó con el ascenso escalonado de la temperatura, cada 5K.

Caudales:

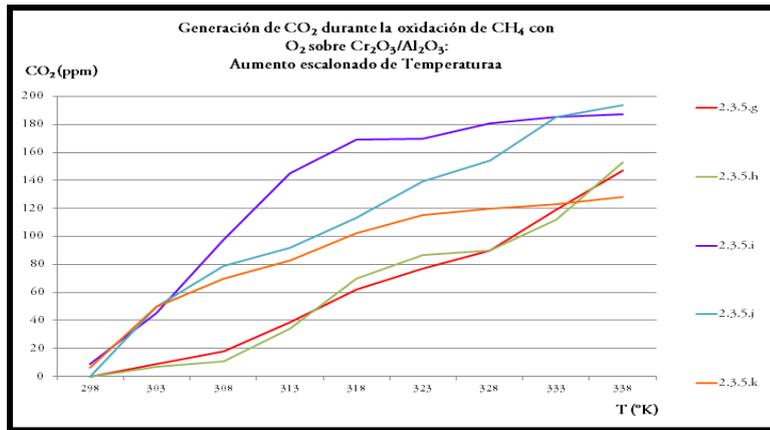
$\text{CH}_4 = 160 \text{ ml/min}$

$\text{O}_2 = 80 \text{ ml/min}$

$T = 25 - 50 \text{ }^\circ\text{C} = 298 - 323 \text{ K}$

Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,100 \text{ g}$

Resultados: Se realizaron 12 experiencias, en donde se empleó una muestra de catalizador por cada una. Previamente a realizarlas, se llevó a cabo la “limpieza” de la superficie catalítica, mediante el suministro de N_2 conjuntamente con un ascenso de temperatura en el sitio de reacción (ver Pre-tratamiento de las muestras). Paso siguiente, se suministraron los gases O_2 y CH_4 (en relación estequiométrica, 1:2) a flujo constante, junto con el aumento escalonado de temperatura. Para tal fin, se comenzó a 298 K, se midió la concentración de CO_2 emitida en ese valor una vez estabilizada, y se continuó con el ascenso escalonado de la temperatura, cada 5K. Luego se calculó la energía de activación, mediante las gráficas de $\ln \text{CO}_2$ versus la inversa de la temperatura a la que se tomó cada punto (de concentración de gas emitido).



■ Experiencia: 3.1. CH₄ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃

Comentarios: se propone estudiar la reacción de combustión del CH₄ sobre el sustrato, con el fin de estudiar la afinidad de este gas con los oxígenos del sustrato. En caso de que esto ocurra, habría producción de CO₂.

Caudales :

CH₄ = 250 ml/min

T = 25 - 1000 °C = 298 - 1273 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,025 g

Resultados : No se registró salida de CO₂, lo que puede significar que el CH₄ no pudo desprender átomos de oxígeno del sustrato para formar CO₂.

■ Experiencia: 3.2. CH₄ + SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃

Comentarios: Se propone estudiar la reacción de combustión entre CH₄ y SO₂, con el fin de saber el origen de los O₂ del CO₂ que se forma como producto. Éstos pueden provenir tanto del SO₂ (empleado en esta experiencia en fase gaseosa), como del O₂ existente del medio, el cual se incluirá en la próxima experiencia.

Caudales:

CH₄ = 200 ml/min

SO₂ = 200 ml/min T = 25 - 1000 °C = 298 - 1273 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,020 g

Resultados: Se observa producción de CO₂ a partir de temperatura ambiente, junto con un comportamiento similar de las mismas desde los 65 °C (338 K) hasta los 415 °C (668 K) aproximadamente. Luego de esta temperatura, se observan importantes desviaciones en la producción de CO₂ entre las dos primeras experiencias y la tercera.

■ Experiencia: 2.6. CH₄ + SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃

Caudales:

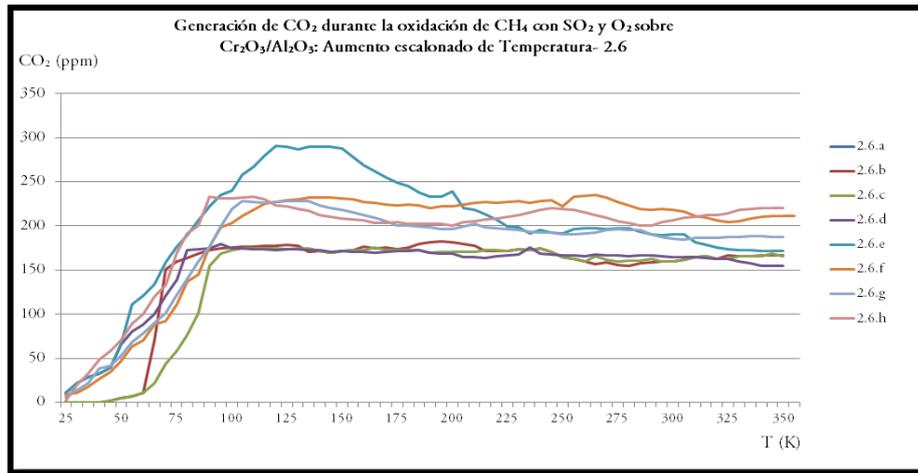
CH₄ = 100 ml/min

SO₂ = 100 ml/min

O₂ = 50 ml/min

T = 25 - 350 °C = 298 - 573 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,100 g



■ Experiencia: 3.1. CH₄ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃

Comentarios: se propone estudiar la reacción de combustión del CH₄ sobre el sustrato, con el fin de estudiar la afinidad de este gas con los oxígenos del sustrato. En caso de que esto ocurra, habría producción de CO₂.

Caudales :

CH₄ = 250 ml/min

T = 25 - 1000 °C = 298 - 1273 K

Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0,025 g

Resultados : No se registró salida de CO₂, lo que puede significar que el CH₄ no pudo desprender átomos de oxígeno del sustrato para formar CO₂.

Resultados experimentales conjuntos: Línea de investigación y trabajo de Tesis Doctoral

Energías de activación global para la formación de CO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃:

En base a los datos obtenidos, y utilizando una ecuación del tipo Arrhenius, se realizaron las tablas con los valores de energía de activación, para la formación de CO₂ a partir de la reacción de CH₄ y SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ (masa = 0,100 g), como se presentó anteriormente:

Tabla 3 – Energías de activación de la formación de CO₂

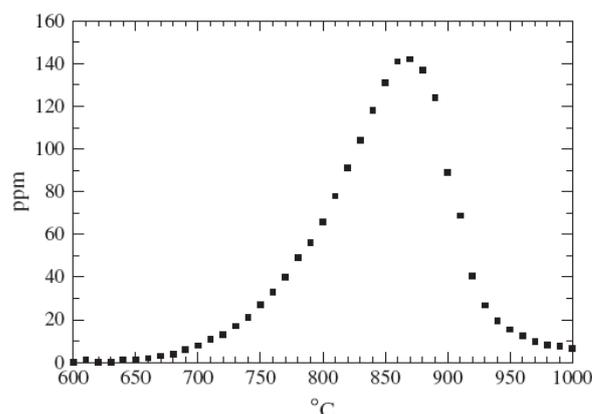
| Experiencia | ΔE (eV) |
|-------------------|-----------------|
| 2.4.2.a | 0.037 |
| 2.4.2.f | 0.05 |
| 2.4.2.g | 0.044 |
| E promedio | 0.044 |

Termodesorción de SO₂:

Se observa un máximo alrededor de 1143K en el espectro TPD de SO₂ sobre la muestra de Cr₂O₃ policristalino. Se utiliza un alto cubrimiento de SO₂, cerca de 1 ML. En estas condiciones, la temperatura del pico parece ser casi independiente del cubrimiento.

La temperatura se elevó según la expresión $T = T_0 t + \beta$, con una tasa de calentamiento $\beta = 0,12$ K/s, de 373 a 1273 K. En este intervalo se observa sólo un pico de desorción. Se realiza una estimación de la barrera de energía, E_b , para la desorción de SO₂ Cr₂O₃ policristalino mediante la ecuación de Polanyi-Wigner. El valor calculado de $E_b = -3,12$ eV.

Gráfica 1 – Desorción de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃



Para la presente gráfica, se empleó una experiencia de desorción con las siguientes condiciones experimentales: Caudal $\text{SO}_2 = 10$ ppm en N_2 . Velocidad de calentamiento: $\beta = 0,12$ °C / s de 100 a 1.000 °C. Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.075$ g.

Superficie que ocupa una molécula de SO_2 sobre la superficie de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:

En base a los estudios BET realizados sobre el Cr_2O_3 , su superficie específica es $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Se calculó la masa de gas diluido en N_2 que circuló a través del lecho de sustrato en cada experiencia, que es la máxima cantidad de SO_2 que puede quedar retenida.

Se halló el factor de corrección del medidor de gases (si el medidor tiene un mínimo margen de error, la dilución será la misma que la concentración en ppm medida a la salida del tubo de suministro de gas) y se correlacionó con los datos medidos en el laboratorio. La masa de SO_2 que sale es aquella que no quedó retenida en el lecho, ya sea por saturación o porque la temperatura disminuyó en gran medida la coeficiencia de adsorción de las moléculas. Finalmente, calcularon los parámetros de red de la celda hexagonal.

Condiciones experimentales:

- Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0$ gr
- Caudal $\text{SO}_2 = 300$ ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 – 973 K.

Tabla 4 – superficie que ocupa una molécula de SO_2 sobre el sustrato

| Experiencia | Superficie SO_2 | Parámetro de red |
|-----------------|--------------------------|--------------------|
| 149 | 17.68 \AA^2 | 4.20 \AA |
| 151 | 21.77 \AA^2 | 4.67 \AA |
| 152 | 19.28 \AA^2 | 4.39 \AA |
| promedio | 19.58 \AA^2 | 4.42 \AA |

Los valores son comparados con los de la superficie (0001). Los parámetros de red superficiales son $a = b = 4.954 \text{ \AA}$ (R. Wyckoff, Crystal Structures, Second Edition Interscience, New York, 1965). Una molécula de SO_2 se adsorbe sobre esta superficie, obteniéndose un cubrimiento de monocapa.

El área calculada para esta superficie romboidal es 24.54 \AA^2 . Este valor es algo mayor que el obtenido experimentalmente (19.58 \AA^2). De esta manera se comparan los resultados experimentales y teóricos del área ocupada por una molécula de SO_2 .

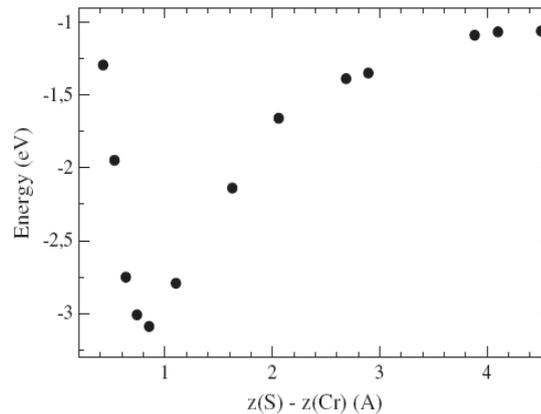
Resultados teóricos:

Energía vs distancia vertical relativa:

La gráfica 7 muestra la energía relativa calculada en función de la distancia de la molécula de SO_2 a la superficie. No muestra evidencia de una barrera de energía para la adsorción. Con una energía de activación nula para la adsorción de SO_2 se puede comparar el cálculo de adsorción de energía DFT + U, $E_a = -3,09$ eV, con la barrera de energía para la desorción, $E_b = -3,12$ eV, obtenidos del espectro TPD y de la ecuación Polanyi-Wigner. El buen acuerdo entre estos

valores podría ser interpretado como un apoyo de la formación de especies sulfito sobre la superficie de Cr_2O_3 policristalino después de la adsorción de SO_2 .

Gráfica 2 – energía de adsorción teórica de de SO_2 sobre Cr_2O_3 respecto de la distancia a la superficie



Sistema $\text{S-Cr}_2\text{O}_3$: se adsorbió un átomo de azufre sobre la superficie en 5 sitios: Sobre un átomo de cromo de la primera capa, obteniéndose una energía de adsorción de -0.594 eV, sobre un cromo de la tercera capa, y sobre el oxígeno de la segunda, la cuarta y la quinta capa.

Referencias: Color de las esferas:

Rojo = oxígeno del sustrato.

Celeste = cromo del sustrato.

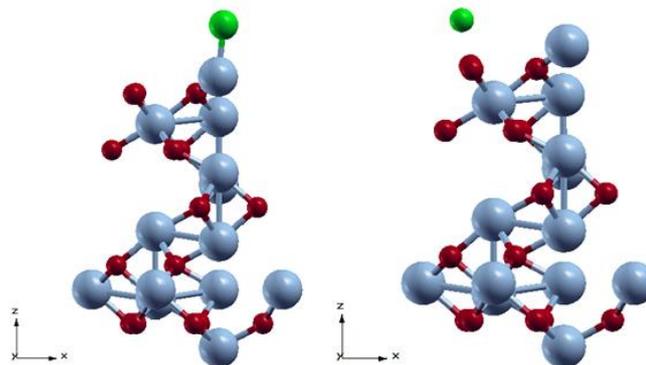
Amarillo = oxígeno del adsorbato.

Verde = azufre.

Fucsia = carbono.

Naranja = hidrógeno.

Imagen 1 – Adsorción de S sobre Cr_2O_3 (0001)

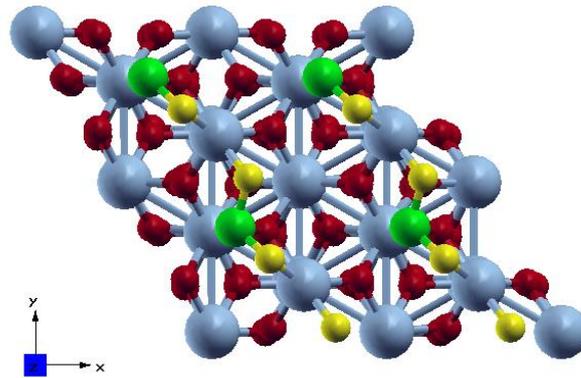


Sistema $\text{SO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$: hay dos configuraciones de adsorción estables, con energías de adsorción: $E_a = -3.09$ eV y -2.79 eV, llamadas sitio 4 y 3.

A pesar de haber una diferencia de 0,3 eV, no hay diferencias estructurales entre ellos alrededor de la molécula adsorbida. En estas geometrías, las longitudes de enlace son 5% más largas que en la geometría del SO_2 en fase gaseosa pero un 1% más cortas que los enlaces del SO_3^{2-} en fase gaseosa. La formación de un enlace O superficial-S se presentan con una longitud de 1,77 Å, un 17% más largo que las otras dos distancias S-O y más corto que la longitud de enlace Cr-O, con 2.02 Å (se pierde después de la formación en superficie).

Después de la adsorción, el ángulo O-S-O es 13° menor que el valor calculado en la fase de gas (119°), pero mucho más cercano al valor de 112° calculado para el SO_3^{2-} en fase cercanos el valor O-S-O de la especie SO_3^{2-} .

Imagen 2 – Adsorción de SO_2 sobre Cr_2O_3 (0001)



Sistema O_2 - Cr_2O_3 : Se ubicó la molécula de O_2 a diferentes distancias de la superficie, partiendo de dos configuraciones: estado molecular y disociativo, obteniéndose una cobertura de monocapa.

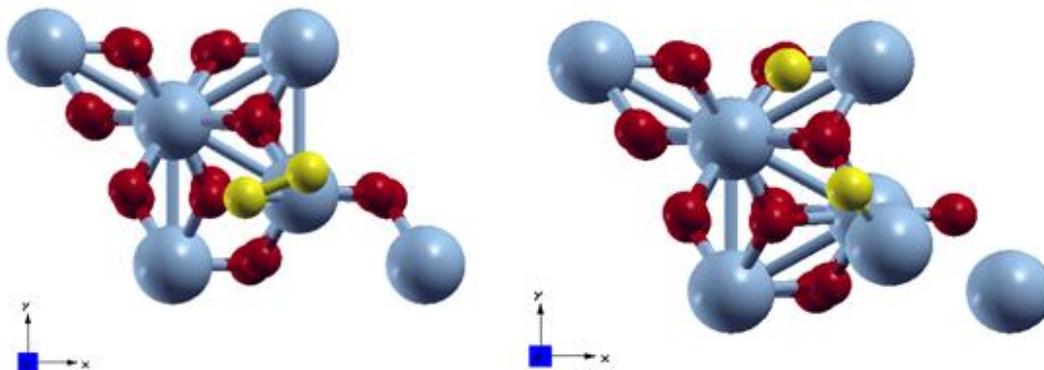
SO_2 molecular sobre Cr_2O_3 : la configuración más estable corresponde a una

$E_a = -1.567$ eV.

O_2 disociativo sobre Cr_2O_3 : la configuración más estable corresponde a una

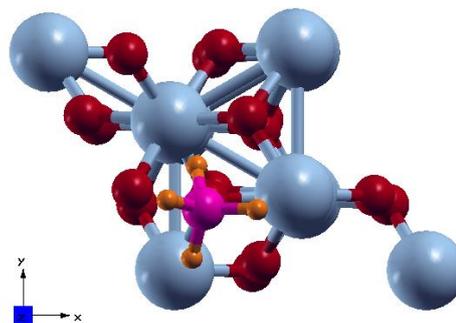
$E_a = -1.397$ eV.

Imagen 3 – Adsorción de O_2 sobre Cr_2O_3 (0001)- 3-a-Estado molecular. 3-b-Estado disociativo.



Sistema CH_4 - Cr_2O_3 : la configuración más estable corresponde a una $E_a = 1.42$ eV (adsorción inestable), donde la molécula mantiene su integridad y su geometría inicial. En relación con los resultados experimentales, no se forma CO_2 en la interacción entre CH_4 como único reactivo y Cr_2O_3 , por lo que no hay formación de CO_2 a partir de los oxígenos superficiales.

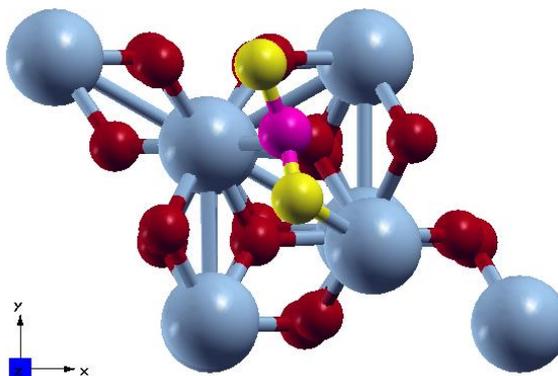
Imagen 4 – Adsorción de CH_4 sobre Cr_2O_3 (0001)



Sistema CO_2 en Cr_2O_3 : el resultado correspondiente a la configuración más estable tiene $E_a = -0.8$ eV. Este valor bajo,

correspondiente a una adsorción estable, es una fisiorción. Coincide con los resultados experimentales, donde hay formación y emisión de CO_2 desde temperatura ambiente.

Imagen 5 – Adsorción de CO_2 sobre Cr_2O_3 (0001)



Conclusiones finales

- Se observa un importante incremento en la eficiencia de adsorción del catalizador ante un aumento de su masa.
- La eficiencia de adsorción promedio del catalizador disminuye a una velocidad promedio de 0.32% por hora. También disminuye luego de cada desorción con N_2 a 750 °C.
- Si la masa es muy baja, de 0,01 g, la retención de SO_2 a 250 ml/min es muy baja.
- Cuando se hace pasar 250 ml/min de O_2 previo a las experiencias de retención, se observa que la capacidad de retención de SO_2 disminuye hasta volverse nula.
- La capacidad de retención de SO_2 disminuye con el número de readsorciones sucesivas.
- El pasaje de O_2 previo a las experiencias de retención disminuye significativamente la retención de SO_2 . por cálculos teóricos se verifica que el O_2 ocupa los espacios disponibles en la superficie.

Bibliografía:

- Haase, J. *Structural studies of SO_2 adsorption on metal surfaces*, Matter 9, J. Phys., Condens, pp. 1647-1670, 1997.
- Hunter y Wright. *Conversión de SO_2 en S en la ruta de purificación de gases de chimenea*, Chemical Engineering, 1997.
- Irurzun, I. M., Imbihl, R., Vicente, J. L. Y Mola, E. E. *An análisis of turbulent states in the $\text{NH}_3 + \text{NO}$ reaction on Pt {100}*, Chem. Phys. Lett. N° 389, pp. 212-217, 2004.
- Jong, S. C., Sang, C. P., Hee, S. K. Deok, S. L., y In, S. N. *Removal of SH_2 and/or SO_2 by catalytic conversion technologies*, Catalysis Today N° 35, pp. 37-43, 1997.
- Michaelides, A., Ranea, V. A. de Andrés, P. L. y King D. A. *General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces*, Physical Review Letters, Vol. 90, N° 21, pp. 21-102, 2003.
- Mola, E. E., Irurzun, I. M., Vicente, J. L. y King. D. A. *Mesoscopic pattern formation in catalytic processes by an extension of the mean field approach*, Surface Review and Letters, Vol. 10, N° 1, pp. 23-38, 2003.
- Mola, E. E., King, D. A., Rafti, M., Irurzun I. M., y Vicente, J. L. *Extended the Mean Field Approach (EMFA) to pattern formation in surface chemical reactions*, Surface Review and Letters, Vol. 11, N° 1, 2004.
- Mola, E. E., Ranea, V. A., y Vicente, J. L. *Underlayer chemisorption of C on Al (111)*, Surface Science, Vol. 418, N° 2, pp. 367-375, 1998.
- Mola, E. E., Ranea, V. A., y Vicente, J. L. *Theoretical model of diatomic molecules interacting on a two-dimensional lattice*, Physical Review E., Vol. 60, N° 5, p. 5130, 1999.
- Mulligan, D. y Berk, D. *Reduction of sulphur dioxide with methane over selected transition metal sulfides*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, N° 7, pp. 926-931, 1989.

Nowotny, J. y Dufour, L. C. *Surface and near surface chemistry of oxide materials*, Elsevier Science, Netherlands, pp. 101-124.

Ranea, V. A., Mola, E. E., y Vicente, J. L. *A theoretical study of water chemisorption on the (001) plane of V_2O_5* , Surface Science, Vol. 442, pp. 498-506, 1999.

Ranea, V. A., Vicente, J. L., Mola, E. E., Arnal, P., Thomas, H., y Cambaro, L. *Adsorption of H_2O on the (001) plane of V_2O_5 : chemisorption site identification*, Surface Science, Vol. 463, pp. 115-124, 2000.

Sarlis, J. y Berk, D. *Reduction of sulphur dioxide with methane over activated alumina*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 27, N° 10, pp. 1951-1954, 1998.

Vicente, J. L., Maltz, A. y Mola, E. E. *Heterogeneous catalysis reaction on a 2x2 lattice*, Surface Science, Vol. V, 400, pp. 197-202, 1998.

Ziolek, M., Kujawa, J., Saur, O., Aboulayt, A., Lavalley, J. C. *Influence of sulphur dioxide adsorption on the surface properties of metal oxides*, J. Mol. Catal. A., Chemical N° 112, pp. 125-132, 1996.