

Hamann, Diana ; Henández Guiance, Sabrina ; Carattoli, Oscar ; Botti, Julián ; Caro, Agustín ; Castiglione, Leandro ; Dotti, Josefina ; Meyle, Francisco ; Vallejo, Rodrigo

Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NO_x sobre Cr₂O₃/γ- Al₂O₃ en presencia de gases de efecto invernadero

Energeia, Año 14, N° 14, 2016

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:

Hamann, D. et al. Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NO_x sobre Cr₂O₃/γ- Al₂O₃ en presencia de gases de efecto invernadero [en línea]. *Energeia*, 14(14), 2016.

Disponible en: <http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/repositorio/revistas/adsorcion-reduccion-gases-invernadero.pdf> [Fecha de consulta:]

Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NO_x sobre Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ en presencia de gases de efecto invernadero

Investigadores: Diana Hamann, Sabrina Hernández Guance, Oscar Carattoli

Adscriptos: Julián Botti, Agustín Caro, Leandro Castiglione, Josefina Dotti, Francisco Meyle, Rodrigo Vallejo

Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, 2000 Rosario

Resumen. En el presente trabajo de investigación se estudia la adsorción de monóxido de Nitrógeno (NO) sobre catalizador soportado Cr₂O₃/Al₂O₃, en presencia de metano (CH₄) y oxígeno (O₂), mediante metodologías teóricas y experimentales. La eficiencia del catalizador en la reducción de emisión de NO con pasaje de CH₄ (relación molar 2,7:1) es de aproximadamente 80% a 573K (300°C). El espectro FTIR del catalizador que sólo tuvo adsorción de NO presenta los máximos de absorbancia en la región del Cr₂O₃ (400-650 cm⁻¹) relativamente atenuados respecto a las muestras de catalizador sin adsorción o expuesto a condiciones reductoras. Se estudiaron las estructuras y geometrías moleculares del CH₄, SO₂ y O₂ adsorbidos sobre la superficie de Cr₂O₃ (0001). Mediante cálculos computacionales se analizaron los sitios más aptos para llevar a cabo la adsorción de cada una de las moléculas mencionadas, así como la influencia de cada especie sobre la adsorción y disociación de las otras. Los resultados permiten comprender la activación que produce la presencia de SO₂ de la superficie de Cr₂O₃ (0001) para la oxidación de CH₄, como fue verificado experimentalmente.

Palabras clave: Catalizador soportado, reducción de emisiones, óxido de cromo, NO_x, teoría del funcional densidad, método de ondas planas.

Abstract. Adsorption of nitrogen monoxide (NO) on Cr₂O₃/Al₂O₃ supported catalyst in presence of methane (CH₄) and oxygen (O₂) is studied by means of theoretical and experimental methodologies. Catalyst efficiency in the reduction of NO emission with CH₄ (2.7: 1 molar ratio) is ca. 80% at 573K (300°C). The FTIR spectrum of the catalyst that only had adsorption of NO shows absorbance maxima in the Cr₂O₃ region (400-650 cm⁻¹) relatively attenuated with respect to catalyst samples without adsorption or exposed to reducing conditions. Molecular structures and geometries of CH₄, SO₂ and O₂ adsorbed on the surface of Cr₂O₃ (0001) were studied. By computational calculations, the most favorable sites for the adsorption of each of these molecules were examined, as well as the influence of each species on adsorption and dissociation of the others. The results allow to understand the activation of the surface of Cr₂O₃ (0001), produced by presence of SO₂, for the oxidation of CH₄, as experimentally verified.

Keywords: Supported catalyst, emissions reduction, chromium oxide, NO_x, density functional theory, plane wave method.

1. Introducción

La actividad industrial es fundamental para el desarrollo de una sociedad que apunta al bienestar de sus individuos. Sin embargo, los impactos negativos que produce en el medio en que los mismos habitan impone la necesidad de recurrir a soluciones sustentables que los minimicen.

Uno de los impactos más relevantes de la actividad industrial es la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, entre ellos, los óxidos de Nitrógeno (NO_x). Estos gases son liberados a la atmósfera desde las chimeneas industriales y el escape de vehículos motorizados, de la combustión del carbón, petróleo, o gas natural. También se producen por la combustión de biomasa y en las reacciones del ácido nítrico con metales o con celulosa; además, intervienen en la producción de ácido nítrico, lacas, tinturas y otros productos químicos nitrados.

Dentro de los NO_x, el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) constituyen dos de los más importantes. Cuando entran en contacto con la atmósfera, son degradados rápidamente al reaccionar con otras sustancias químicas, llevando a la formación de ácido nítrico, uno de los componentes de la lluvia ácida. Por otra parte, el dióxido de nitrógeno interviene en reacciones que llevan a la formación de ozono troposférico, constituyente del

smog fotoquímico [1].

Los estudios realizados durante los proyectos anteriores de la presente investigación [2 - 7], permitieron evaluar la efectividad del catalizador Cr_2O_3 soportado en alúmina, frente a otros óxidos de metales de transición, en la reducción del contenido de SO_2 en forma individual y en presencia de otros gases, a escala de laboratorio y de planta piloto.

Los catalizadores que disminuyen la emisión de óxidos de nitrógeno por medio de reducción selectiva con amoníaco producen sin embargo reacciones secundarias indeseables con el SO_2 presente [1]. En el presente trabajo se muestra que el catalizador de óxido de cromo estudiado, efectivo en la retención de SO_2 , puede aplicarse en la reducción del contaminante primario NO [8], y con ello lograr disminuir la producción de contaminantes secundarios derivados del mismo - los cuales se pueden acumular localmente en proximidad de fuentes estacionarias -.

Por otra parte, mediante el enfoque teórico mecanocuántico de los procesos que ocurren sobre la superficie catalítica se estudia la presencia de distintas especies químicas adsorbidas [7-10], las energías involucradas, y los parámetros de las reacciones.

2. Objetivos

- Determinar las condiciones de operación que permitan una mayor eficiencia en las reacciones.
- Evaluar variaciones en la eficiencia del catalizador durante ciclos de adsorción/desorción, empleando una misma cantidad de masa de sustrato.
- Comparar las especies obtenidas en superficie experimentalmente con las obtenidas mediante cálculos teóricos.
- Estudiar las geometrías de adsorción y frecuencias vibracionales de los adsorbatos estudiados.

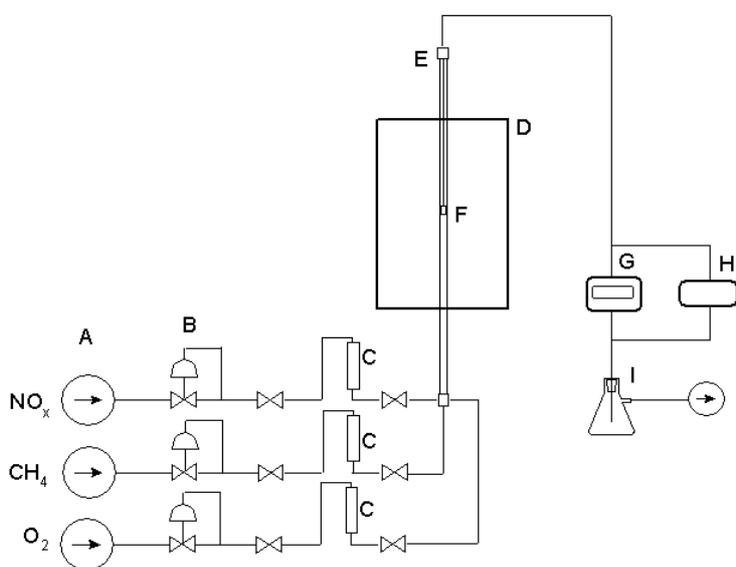
3. Materiales y métodos

3.1. Fase experimental

Para la experimentación se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por una columna de acero, vertical de 12,5 mm de diámetro interno. Se colocó, suspendido en el interior de la columna, un receptáculo del mismo metal, de fondo cribado, donde se ubica el catalizador entre dos capas de lana de cuarzo.

Los gases reactivos: NO , CH_4 y O_2 , así como el N_2 utilizado para la desorción, ingresan por el extremo inferior de la columna con un flujo total máximo de 250 ml/min. A la salida de la columna se determinan las concentraciones de NO y NO_2 empleando un medidor MultiRAE2 con bomba y sensores electroquímicos, de resolución de 0,5 ppm para NO y de 0,1 ppm para NO_2 . La concentración de CO_2 se determinó con un medidor por difusión TES 1370 NDIR de resolución 1 ppm.

Esquema del equipo empleado



- A: Suministro de reactivos: 10 ppm de gas disuelto en N_2
- B: Válvulas de seguridad
- C: Rotámetros
- D: Horno eléctrico vertical
- E: Columna metálica
- F: Soporte para el catalizador
- G: Medidor de monóxido y dióxido de nitrógeno
- H: Medidor de dióxido de carbono
- I: Frasco lavador con agua destilada

Caracterización del catalizador

El óxido de cromo soportado en alúmina se preparó por el método de impregnación a partir de nitrato de cromo. El soporte es gamma-alúmina, secada a 378 K (105 °C) y luego calcinada a 873K (600 °C). La impregnación sobre gamma-alúmina se realizó evaporando en rotavapor a 343K (70°C) bajo vacío a -0,7 Bar. Luego se secó el balón en estufa a 378K (105 °C) durante la noche. La calcinación final se efectuó a 873K (600 °C) durante 4 horas.

La masa final de cromo sobre la alúmina, determinada por espectroscopía de absorción atómica, es de 7,62 %. La superficie específica BET para esta temperatura de tratamiento es de 164 m²/g La superficie disminuye a medida que aumenta la temperatura de trabajo [7].

Con el objetivo de evaluar las especies químicas en la superficie del catalizador se realizó la caracterización de un grupo de muestras mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

3.2. Fase teórica

Para realizar los cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad se empleó el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package) [11]; es un código que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos. Mediante el código VASP, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr₂O₃ en dirección (0001), luego se llevó a cabo el corte y optimización del sistema, con la finalidad de generar una superficie estable.

Se utilizaron diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie α -Cr₂O₃(0001) [12-16]. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a fuertes relajaciones verticales. En este artículo se toma en cuenta los fuertes efectos electrónicos de la correlación descrita por un tipo de Hubbard en el lugar de la repulsión de Coulomb, donde se excluye en la descripción funcional de la densidad. La elección de la cara (0001) radica en el hecho de que Cr₂O₃ en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973 K .

Sobre esta superficie se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas de NO, SO₂, CH₄ y O₂.

Los trabajos de cálculo realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas de hasta 400 eV y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT), con la finalidad de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham [17]. Las energías de intercambio y correlacion se calcularon mediante la aproximación de Densidad Local (LSDA) en la forma de Perdew-Zunger [18]. En el método DFT+U se emplearon los valores de J = 1 y U = 5 [19]. La convergencia se considera alcanzada cuando las fuerzas sobre los iones son menores que 0,03 eV/Å. Las condiciones de borde periódicas se aplicaron en las tres direcciones perpendiculares. Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de (3x3x1), y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica [20].

4. Desarrollo de las experiencias

Se realizaron ciclos de experiencias para cada una de las muestras:

Etapa 1 – Adsorción (A): se suministraron los gases reactivos sobre la muestra en el lecho de reacción a temperatura constante de 573K (300°C), 673K (400°C) y 723K (650°C).

Etapa 2 – Desorción (D): se desorbieron los gases presentes sobre la superficie catalítica, por medio del pasaje de nitrógeno inerte, a medida que se eleva la temperatura en la zona del sitio de reacción. Se registró la salida de CO₂, NO y NO₂ en función de la temperatura.

Etapa 3 – Adsorción 2 (A2): Se repitió la adsorción, a fin de verificar si se mantiene la eficiencia inicial.

Se trabajó a 573 K (300°C) y 673 K (400°C) para adsorciones con pasaje de NO y CH₄ y a 920 K (650°C) con pasaje de sólo monóxido de nitrógeno.

La masa de catalizador empleada fue en todos los casos de 0,200g, ya que a mayores cantidades de masa no se obtiene aumento en la eficiencia de retención [6].

5. Resultados y discusión

5. 1. Experiencias de reducción de emisión de NO

Tabla 1: Experiencias realizadas

| Experiencia | N° Muestra | Tiempo (hs) | T °C | Masa ingresante (g) | Masa adsorbida/ret enida (g) | Eficiencia (%) | NO ml/min | CH ₄ ml/min | N ₂ ml/min |
|-------------|------------|-------------|-------|--|------------------------------|----------------|-----------|-----------------------------|-----------------------|
| (A) 11 | 11 | 7,42 | 650 | 0,7644 | 0,4836 | 63,3 | 250 | | |
| (A) 12a | | 2,08 | 650 | 0,4212 | 0,3307 | 78,4 | 250 | | |
| (A) 12b | | 3,83 | 650 | 0,5740 | 0,4592 | 80,0 | 200 | O ₂ : 50 ml/ min | |
| (D) 13 | | 2,5 | 750 | desorbe NO ₂ , a 480-533°C | | | | | 250 |
| (A2) 14 | 14 | 2,85 | 650 | 0,5335 | 0,4062 | 76,1 | 250 | | |
| (A) 15 | | 6,3 | 300 | 1,1793 | 0,8806 | 74,7 | 250 | | |
| (D) 16 | | 1,0 | grad. | desorbe NO entre 481- 550°C (de exp. 15) | | | | | 250 |
| (A2) 17 | 17 | 4,17 | 300 | 0,4680 | 0,4446 | 95,0 | 150 | 100 | |
| (A) 18 | | 7,68 | 300 | 1,1506 | 0,8910 | 77,4 | 200 | 40 | |
| (D) 19 | | 1,1 | grad. | desorbe NO a 415-426 y luego a 511-600°C (de exp. 18) | | | | | 250 |
| (A2) 20 | 20 | 4,0 | 300 | 0,5990 | 0,4942 | 82,5 | 200 | 40 | |
| (A) 21 | | 6,83 | 400 | 1,0233 | 0,6776 | 66,2 | 200 | 40 | |
| (D) 22 | | 2,0 | grad. | desorción cero (de exp. 21) | | | | | 250 |
| (A) 23 | | 3,33 | 400 | 0,4992 | 0,2829 | 56,7 | 200 | 40 | |
| (D) 24 | | 1,0 | grad. | desorbe NO, a 300-351°C | | | | | 250 |
| (A) 25 | 25 | 2,0 | 400 | 0,2995 | 0,1768 | 59,0 | 200 | 40 | |
| (A) 26 | | 2,42 | 400 | 0,3619 | 0,2517 | 69,5 | 200 | 40 | |
| (D) 27 | | 1,3 | grad. | desorción cero (exp. 25-26) | | | | | 250 |
| (A) 28 | | 4,77 | 400 | 0,7138 | 0,4358 | 61,1 | 200 | 40 | |
| (A) 29 | 29 | 2,3 | 400 | Por presencia de NO _x , no se evaluó eficiencia frente a NO | | | 200 | 40 | |

5.2. Eficiencia del catalizador

El metano reduce al monóxido de nitrógeno según la siguiente reacción teórica:



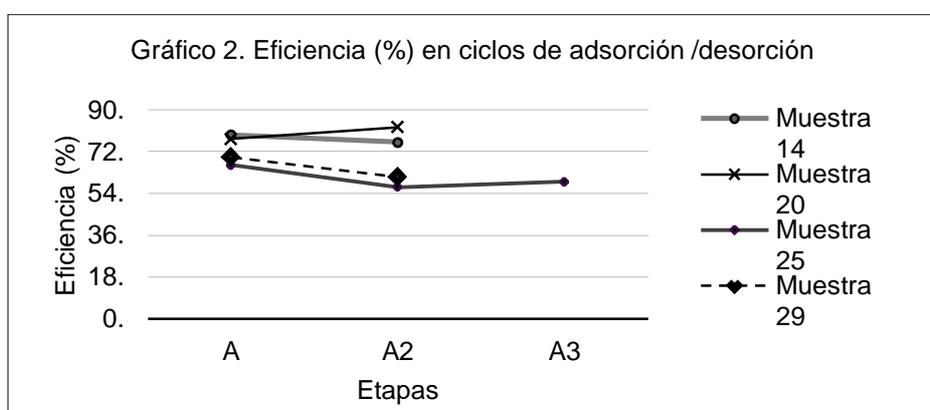
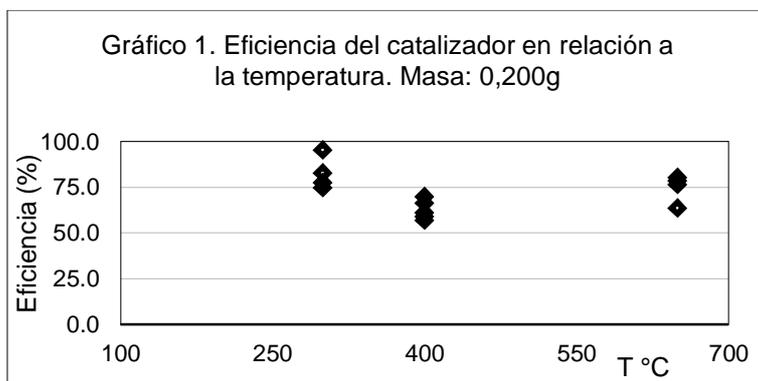
La relación de caudales (ml/min) de NO:CH₄ que cumple la estequiometría de esta reacción es de 7,5:1. Cuando se hace circular metano en exceso (0,8:1) respecto a la relación estequiométrica, la eficiencia del catalizador llega al 95% a 573K (300°C).

La relación de caudales empleada de 200 ml/min NO:40 ml/min CH₄ corresponde a una relación de flujos molares de 2,7:1. La eficiencia del catalizador en estos casos es de 80,0% a 573K (300°C) y de 62,5% a 673 K (400°C).

Cuando se hace pasar a 673K (400°C) el monóxido de nitrógeno con metano en proporción molar 2,7:1, no se observa salida de dióxido de carbono.

Las experiencias realizadas a 573K (300°C) muestran la mayor eficiencia (Gráfico 1).

La eficiencia se mantiene durante al menos un ciclo de Adsorción/Desorción/Adsorción (Gráfico 2)



5.3. Experiencias de desorción

Las muestras desorbieron NO o NO₂ en intervalos de temperatura definidos, entre 300°C y 600°C. Dos de las muestras no presentaron desorción. En promedio las muestras desorbieron el 0,0003% de la masa de NO retenida en las respectivas experiencias de adsorción. Esto indica que el NO pudo haber sido convertido (reducido) o bien retenido como nitritos o nitratos superficiales. Estas últimas especies químicas son inestables a temperaturas mayores a 500K sobre los catalizadores de almacenamiento de NO [11].

Las muestras de catalizador que fueron expuestas a caudales de 200 ml/min NO + 40 ml/min CH₄ presentaron desorción de NO a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de NO, de 250 ml/min.

La muestra de catalizador expuesta a un caudal de 200 ml/min NO + 50 ml/min O₂ presentó desorción únicamente de NO₂.

5.4. Caracterización de muestras mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

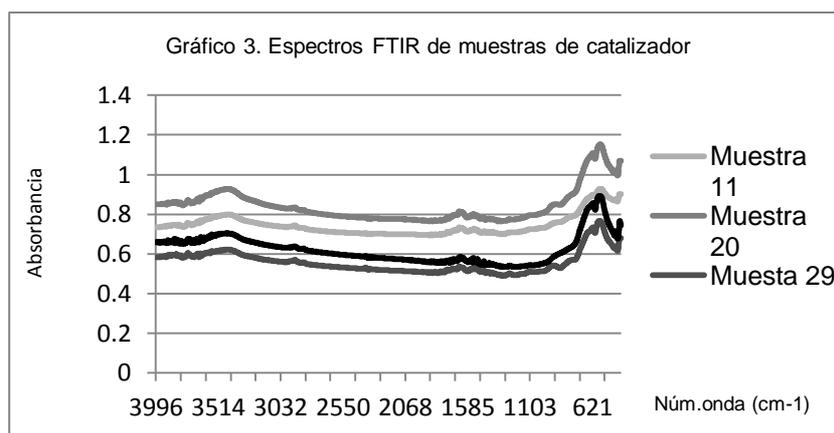
Se realizó la caracterización de un grupo de muestras mediante FTIR en los laboratorios del CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, La Plata, Buenos Aires):

Nº 11: Expuesta a flujo de 250 ml/min de monóxido de nitrógeno, a 923K (650°C).

Nº 20: Expuesta a flujo de 200 ml/min de NO y 40 ml/min de metano, a 573K (300°C).

Nº 29: Expuesta a flujo de 200 ml/min de NO_x y 40 ml/min de metano, a 673K (400°C).

Muestra 0: Catalizador soportado Cr₂O₃/Al₂O₃ sin exponer.



La forma general de los espectros IR (Gráfico 3) corresponde al óxido de Cr(III) [12,13], con absorciones débiles superpuestas. La muestra de catalizador sin exponer presenta un espectro con máximos más nítidos, pero la muestra que sólo adsorbió NO presenta máximos atenuados, sobre todo en la región de tensión del enlace Cr—O ($400\text{--}650\text{cm}^{-1}$).

De acuerdo a las referencias [12-19] se pudieron asignar tentativamente los picos de absorbancia resumidos en Tabla 2.

Tabla 2: Picos de absorbancia en el espectro IR de muestras de catalizador.

| Especie | Rango característico (cm^{-1}) | Número de onda observado (cm^{-1}) | | | |
|--|---|---|--|--|---|
| | | NO sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 923K (650°C) | NO+ CH_4 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 573K (300°C) | NO+ CH_4 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 673K (400°C) | $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, sin exponer |
| —OH, Metal—OH (tensión) | 3600 – 3200 [18] | 3591 | 3591 | 3593 | 3589 |
| | | 3547 | 3547 | 3547 | 3547 |
| | | 3526 | 3526 | 3528 | 3524 |
| | | 3504 | 3504 | 3504 | 3504 |
| | | 3445 | 3446 | 3446 | 3448 |
| C—H (tensión), débil | 3000-2850 [14] | 2959 | 2960 | 2959 | 2960 |
| | | 2926 | 2926 | 2926 | 2924 |
| | | 2854 | 2856 | 2854 | 2854 |
| C—O (carbonato) | 2400-2600 [14] | 2376 | 2376 | 2374 | 2378 |
| (no asignada) | | 2093-2095 | 2095 | 2095 | - |
| (no asig.) | | 2044 | 2046 | 2046 | - |
| M—NO lineal | Aprox. 1750 [19] | 1742 | 1742 | 1742 | - |
| M—NO angular | 1720-1525 [19] | 1651 | 1651 | 1651 | - |
| (no asig.) | | 1524 | 1524 | 1524 | 1522 |
| (no asig.) | | 1516 | 1516 | 1516 | - |
| —NO ₂ (no conjugado) ó —NO puente | 1490-1575 [15] | 1493 | 1493 | 1493 | - |
| | 1490-1610 [19] | | | | |
| (no asig.) | | 1176 | - | - | - |
| Cr—O en Cr_2O_3 | 606, 504, 444, 412 [13] | 442 | 442 | 442 | 444 |
| | | - | - | - | 409 |

5.5. Fase computacional

Todos los trabajos se llevaron a cabo dentro de una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å, conforme a la bibliografía de referencia [26].

Tabla 3: Espaciado entre capas atómicas del sustrato Cr₂O₃ (0001) luego del corte y optimización de la superficie mediante optimización electrónica.

| Espacio entre capas | GGA (Å) | GGA (%) |
|-----------------------------------|---------|---------|
| Cr ₁ -O ₂ | 0.44 | -53 |
| O ₂ -Cr ₃ | 1.07 | +14 |
| Cr ₃ -Cr ₄ | 0.65 | +70 |
| Cr ₄ -O ₅ | 1.05 | +12 |
| O ₅ -Cr ₆ | 1.13 | +12 |
| Cr ₆ -Cr ₇ | 0.17 | -56 |
| Cr ₇ -O ₈ | 1.03 | +10 |
| O ₈ -Cr ₉ | 0.89 | -5 |
| Cr ₉ -Cr ₁₀ | 0.19 | -5 |

- OH y grupos metoxilo (-O-CH₃) como se muestra en la Figura 1:

Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

La energía de adsorción de cada molécula de adsorbato se calcula como:

$$E_a = E(\text{Adsorbato/Cr}_2\text{O}_3) - E(\text{Adsorbato}) - E(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de la molécula de adsorbato relajada y ligada a la superficie limpia. El segundo término es la energía de la molécula de adsorbato optimizada en fase gaseosa (aislada) y el tercer término es la energía de la superficie optimizada. Con esta definición, se tiene que los valores negativos de E_a obtenidos son para las configuraciones estables.

En un comienzo se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada: son los denominados “sistemas simples”: SO₂ sobre Cr₂O₃ (0001), CH₄ sobre Cr₂O₃ (0001), O₂ sobre Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo, S sobre Cr₂O₃ (0001), CO sobre Cr₂O₃ (0001) y CO₂ sobre Cr₂O₃ (0001) [7]. Utilizando los resultados correspondientes a las geometrías más estables de estos sistemas, se adsorbieron moléculas de otras especies químicas, son los llamados “sistemas compuestos”:

- SO₂ sobre O₂ adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo
- CH₄ sobre O₂ adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo
- O₂ en estado molecular sobre SO₂, adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)

En una primera etapa, los trabajos fueron realizados mediante pseudopotenciales basados en la Aproximación de Densidad Local (LDA). Luego, con la finalidad de lograr una mayor precisión, se emplearon pseudopotenciales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) [20-25].

- *CH₄ sobre O₂ molecular adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se estudió la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de O₂ en estado molecular, sobre la superficie. No se encontró un resultado de geometría estable, por lo que el metano no se adsorbe sobre la molécula de O₂ adsorbida sobre Cr₂O₃ (0001).
- *CH₄ sobre O₂ disociativo adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de CH₄ sobre una molécula de O₂ adsorbida previamente en estado disociativo, sobre el sustrato en estudio. Para este estudio se empleó, como en el caso anterior, la geometría más estable del sistema simple O₂ disociativo sobre Cr₂O₃ (0001). Se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies.

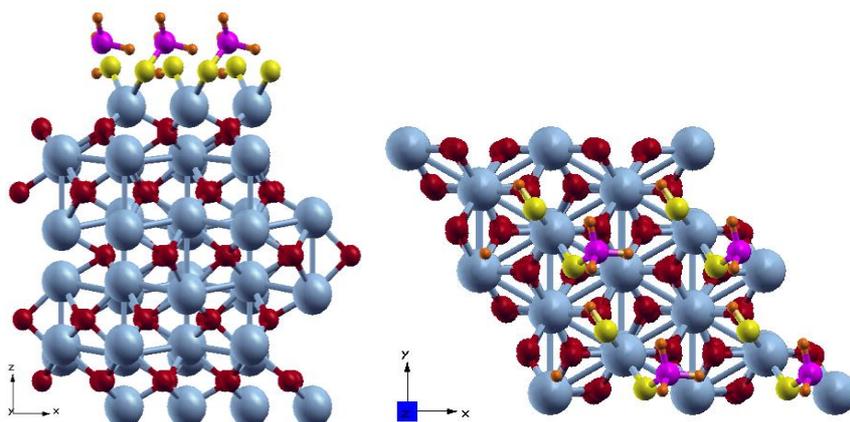


Figura 1: Geometría optimizada más estable del CH_4 sobre O_2 disociativo adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

La geometría más estable tiene una energía de -1.79 eV. La energía siguiente encontrada es de -1.4982 eV, cuya geometría de adsorción se muestra en la Figura 2.

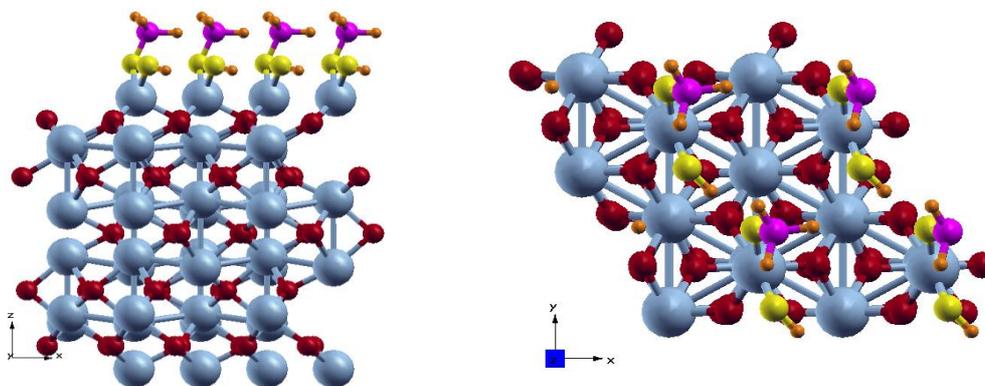


Figura 2. Geometría de adsorción ($E_a = -1.50$ eV) del CH_4 sobre O_2 disociativo previamente adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

- CH_4 sobre SO_2 , adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001): En la geometría de adsorción más estable, con una energía de -0.2758 eV, se obtiene la formación de un hidroxilo con un átomo de O de la tercera capa del sustrato, mientras que el azufre se une al grupo metilo (CH_3) y los oxígenos del SO_2 a los átomos de Cr de la superficie. La situación se muestra en la Figura 3.

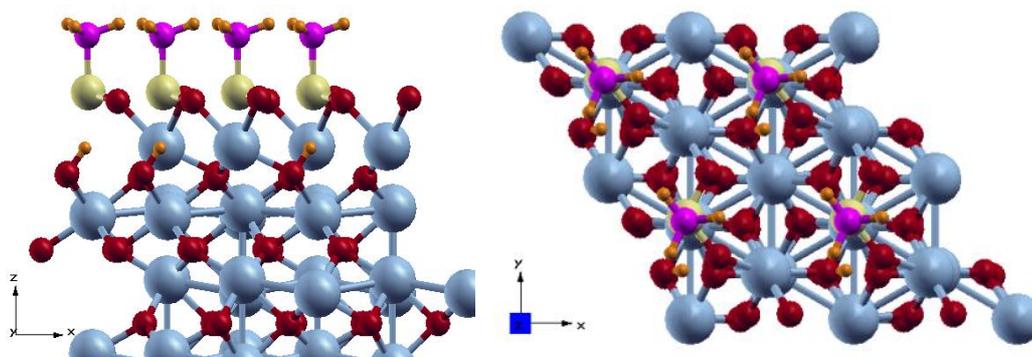


Figura 3. Geometría optimizada más estable del CH_4 sobre SO_2 previamente adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo: O del adsorbato, rosa: C, naranja: H.

- O_2 molecular sobre SO_2 , adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001): Se obtuvo una energía de adsorción de -1.00 eV para la configuración más estable, la disociación del oxígeno da lugar a la formación de la especie SO_3 en superficie.

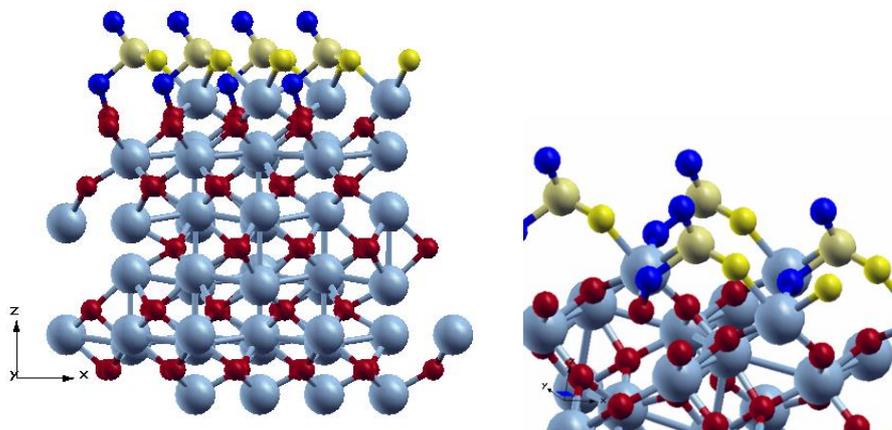


Figura 4. Geometría optimizada más estable del O_2 sobre SO_2 previamente adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001). Referencias: Gris: Cr, rojo: O del sustrato, amarillo brillante: O del adsorbato O_2 , amarillo opaco: S, azul: O del SO_2 .

6. Conclusiones

Resultados experimentales:

- Cuando la relación de caudales de $NO:CH_4$ se encuentra en exceso (0.8:1) respecto a la relación estequiométrica, la eficiencia del catalizador llega al 95% a 573 K (300°C). Esta eficacia es del 80% si la relación de caudales empleada es de 2.7:1.
- Para la misma relación 2.7:1, la temperatura de trabajo es 100K mayor, la eficiencia disminuye al 62,5%.
- En la reacción entre NO y CH_4 a 673 K (400°C) en proporción molar 2.7:1, no se observa salida de dióxido de carbono.
- La eficiencia inicial del catalizador se mantiene en al menos un ciclo de adsorción.
- En promedio las muestras desorbieron el 0,0003% de la masa de NO retenida en las respectivas experiencias de adsorción. Esto indica que el NO pudo haber sido convertido (reducido) o bien retenido como nitritos o nitratos superficiales.
- Empleando una relación de caudales de $NO:CH_4$ de 2,7:1, se obtiene desorción de NO a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de NO , de 250 ml/min. De este resultado se deduce que la energía de adsorción de NO en presencia de CH_4 puede ser menor que la energía involucrada en la adsorción de NO únicamente sobre el sustrato. En la próxima etapa se estudiará con mayor grado de profundidad.
- Los espectros FTIR tienen la forma general del Cr_2O_3 , con absorciones debidas a hidroxilos sobre metal ($3200-3600cm^{-1}$). Las muestras expuestas presentan absorciones débiles de nitrosilo lineal y angular sobre metal.
- El espectro FTIR de la muestra que sólo tuvo pasaje de NO presenta los máximos de absorbancia en la región del Cr_2O_3 ($400-650 cm^{-1}$) relativamente más atenuados respecto a las demás muestras (expuestas a condiciones reductoras o sin exposición).
- En la región correspondiente a nitrosilos y carbonilos ($1000-2000 cm^{-1}$) el catalizador sin exponer presenta picos de absorbancia nítidos mientras que las muestras expuestas presentan bandas.
- Para un mismo máximo de absorbancia, el catalizador sin exponer presenta desplazamientos de 2-5 cm^{-1} hacia números de onda mayores o menores, respecto a las muestras de catalizador expuesto.

Resultados teóricos:

- El CH_4 no se adsorbe sobre Cr_2O_3 (0001) de manera estable, la presencia de oxígeno adsorbido en forma molecular no favorece la adsorción. Sin embargo en presencia de dióxido de azufre u oxígeno atómico puede descomponerse

dando lugar a la formación de especies hidroxilo, grupos metilo adsorbidos sobre átomos de azufre y/o grupos metoxilo (R-O-CH₃).

- El SO₂ se adsorbe dando lugar a la formación de especies sulfito involucrando átomos de oxígeno superficiales o previamente adsorbidos. No se observa la formación de especies sulfato.
- La adsorción de O₂ en presencia de SO₂, favorece la disociación del oxígeno para dar lugar a la formación de especies sulfito.
- El O₂ se adsorbe sobre este sustrato tanto en estado molecular como disociativo, prácticamente con la misma energía. La configuración más estable se obtiene con los dos átomos sobre un mismo átomo de Cr. En presencia de SO₂, el oxígeno se adsorbe disociándose y dando lugar a la formación de especies sulfito.
- En un trabajo anterior [8-9] se demostró experimentalmente que la presencia de SO₂ activa la superficie del catalizador favoreciendo la disociación de oxígeno, y la descomposición de metano.
- Estudios espectroscópicos FT-IR sobre muestras de catalizadores utilizados en las reacciones de CH₄, SO₂ y O₂, y de CH₄ y O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ permitieron identificar especies hidroxilo y metilo como las halladas en este trabajo, como así también productos de deshidrogenaciones adicionales del metano.
- La estabilidad de la molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie Cr₂O₃ puede estar afectando la interacción del SO₂ en fase gaseosa con el oxígeno adsorbido y merece un estudio más detallado que será presentado en un trabajo posterior.
- El tamaño de la celda utilizada en los cálculos, así como la existencia de condiciones de contorno periódicas simulan condiciones experimentales con un cubrimiento elevado de los adsorbatos. También los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, bajo condiciones que no pueden compararse directamente con las teóricas. Sin embargo comparaciones previas sobre la desorción de SO₂ arrojan conclusiones confiables de cálculos basados en DFT+U [8].
- Por lo tanto se concluye que estos cálculos pueden proveer información útil sobre las etapas elementales de las reacciones de CH₄, SO₂ y O₂, y de CH₄ y O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ con el propósito de establecer el mecanismo de la reacción.

7. Referencias

1. Bahamonde, A.: “Eliminación de NO_x en gases de combustión. Reducción Catalítica Selectiva”, Instituto de Catálisis y Petroquímica, Madrid, España (2003).
2. Coria, I.D.; Medina, S.; Rodríguez Ramos, I.; Guerrero Ruiz, A.: “Estudio comparativo de la retención del SO₂ en diferentes óxidos de metales de transición soportados en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2003).
3. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: “Reducción de los niveles de SO₂ con CH₄, a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2005).
4. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: “Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina”, Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2007).
5. Hernández Guiance, S.: “Tesis doctoral: Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ a altas temperaturas”, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET, La Plata, Argentina (2015).
6. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: “Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr₂O₃ soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO₂ a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas”. Energeia, N°10, 10-23. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2012).
7. Hernández Guiance, S.: “TESIS: ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO₂ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃ EN PRESENCIA DE CH₄ Y O₂ a altas TEMPERATURAS”, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2016).

8. V.A. Ranea, S.N. Hernández, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola: "Formation of sulfite-like species on Cr_2O_3 after SO_2 chemisorption" Surface Science, 605 (2011) 489-493.
9. Mola, E. E., Ranea, V. A., Irurzun, I. M., Coria, I. D., Hernández, S. N., Medina, S.: "Quimisorción de dióxido de azufre sobre óxido de cromo" Energeia, Año 9, n°9, 2011.
10. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: "Estudio a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de NO y SO_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3 a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas" Energeia, N°13. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2015).
11. Desikusumastuti, A.; Qin, Z.; Happel, M. et al.: Nitrite and nitrate formation on model NO_x storage materials: on the influence of particle size and composition. Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 2514-2524 (2009).
12. National Institute of Standards and Technology (NIST): Chromium Oxide. En: Libro del Web de Química, Base de datos de referencia estándar N° 69. Acceso: febrero 2017.
13. Database of ATR-FT-IR spectra of various materials. En: Vahur, S., Teearu, A., Peets, P. et al.: ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm^{-1} . Analytical and Bioanalytical Chemistry 408: 3373 (2016).
14. Rubinson K.A., Rubinson J.F., *Análisis Instrumental*, Ed. Pearson Educación, 2000.
15. Colthup, N: Carta de correlación de frecuencias IR de grupo. En: Skoog, D., Holler, F., Nieman, T.: *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw-Hill, Madrid, 2001.
16. Peri, J. B.: Infrared study of nitric oxide and carbon monoxide adsorbed on Chromia/Alumina. J. Phys. Chem. 1974, 78 (6), pp. 588-594.
17. Lunsford, J.H.: EPR and IR studies of surface nitrosyl complexes. En: The catalytic chemistry of nitrogen oxides. Richard Klimisch, ed. Springer Science & Business Media, 2012.
18. Hamidzadeh, M., et al: Effect of transition metal support catalysts in NO removal reaction. Oriental Journal of Chemistry, 32, N°1 (2016).
19. De La Cruz, C.; Sheppard, N.: A structure based analysis of the vibrational spectra of nitrosyl ligands in transition-metal coordination complexes and clusters. Spectrochim. Acta A Mol. Biol. Spectrosc. 78(1):7-28 (2011).
20. Manual VASP. Vienna, Austria (2009).
21. Barrera, M.S.M., Sanz, J. F., Alvarez, L., Odriozola, J., Phys. Rev. B 58 6057 -6062 (1998).
22. Cline, J., Rigos, A., Arias, T., J. Phys. Chem. B 104 6195-6201 (2000).
23. Wang, X., Smith, J., Phys. Rev. B 68 201402 (2003).
24. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., Phys. Rev. B 70 125426 (2004).
25. Shi, S., Wysocki, A., Belashchenko, A., Phys. Rev. B 79 104404 (2009).
26. Wyckoff, *Crystal Structures*. Vols. 1-4. Wiley, N. York, EUA (1963).
27. Perdew, J., Zunger, A., Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
28. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., Phys. Rev. B 70 (2004) 125426.
29. Hernandez Guiance, S. N., Coria, I. D, Irurzun, M. I., Mola, E. E., Chemical Physics Letters 660 123-126 (2016).