Pontificia Universidad Católica Argentina

Biblioteca digital
de la Universidad Católica Argentina

Coria, Ignacio Daniel ; Carattoli, Oscar ; Hernández Guiance, Sabrina ; Hamann, Diana

Estudio a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de NO y SO2, sobre CR2O3/AL2O3 a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas

Energeia, Año 13, Nº 13, 2015

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 a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de NO y SO2 sobre CR2O3/AL2O3 a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas [en línea]. *Energeia*, 13(13), 2015. Disponible en: http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/repositorio/revistas/estudio-escala-laboratorio-piloto-adsorcion.pdf [Fecha de consulta: …..]

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

Director: **Dr. Ignacio Daniel Coria**
Investigadores: **Lic. Oscar Carattoli, Ing. Sabrina Hernández Guiance, Mg. Diana Hamann.**
Becarios: **Agustín Caro, Emanuel Ayala, Micaela Avedaño, Francisco Meyle, Guillermo Soldano, Julián Botti, Lara Cantarini, Lucía Céspedes, María José Heredia, Mariano Cruz Properzi, Melisa Castellarín, Micaela Tortul, Rodrigo Gómez Insausti, Vanina Bitteti, Yair F. Malik.**

Proyecto "Estudio de la factibilidad de aplicación a escala planta piloto, del catalizador Cr_2O_3 soportado en alúmina en la reducción de emisiones de NO y SO_2" Duración del Proyecto: 2015-2017.

Facultad de Química e Ingeniería "Fray Rogelio Bacon", Pontificia Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, 2000 Rosario.

Resumen. *Se planificaron las experiencias con el objeto de analizar el comportamiento del catalizador en la columna metálica de mayor diámetro. Se modificaron las masas usadas para verificar la eficiencia de retención respecto de la masa. Se realizaron ciclos de adsorción, desorción y readsorción sobre una misma muestra para determinar variaciones en la eficiencia del catalizador. En otra fase, en colaboración con el Dr. V. A. Ranea y el Prof. E. E. Mola (INIFTA, UNLP), se desarrolló el estudio teórico de la adsorción de moléculas de SO2, CH4, CO2, O2 y CO sobre Cr2O3(0001) mediante Teoría del Funcional Densidad (programa VASP, Vienna Ab-initio Simulation Package), y el estudio de la cinética de la reacción entre CH4, SO2 y el O2 junto con la presencia de especies sulfito y sulfato. Este estudio permitió hallar los sitios preferenciales de adsorción de S° y la posible competencia con SO2 experimentalmente y por cálculos teóricos. Dentro del marco de la presente línea de investigación, la Ing. Sabrina Hernández Guiance continúa realizando experiencias en el marco del proyecto conjunto con el INIFTA, las cuales forman parte del desarrollo de su tesis doctoral. Experimentalmente, se observa que la eficiencia de adsorción del catalizador respecto al SO2 es cercana al 100%. Se observa un pico de termodesorción a 1120 K. Luego, se estudió la oxidación de CH4 con SO2. Se observa que hay producción de CO2 desde temperatura inicial, seguida de un aumento significativo en la formación de CO2 hasta 330-340 K. Luego, la producción de CO2 se mantiene aproximadamente constante. Mediante el empleo de la ecuación de Arrhenius y resultados experimentales, se obtuvo la energía de activación de la reacción global, de 7 Kcal/mol. Mediante estudios teóricos, se determinó que la energía de quimisorción del SO2 sobre el Cr2O3 es de -3.09 eV para la configuración más estable, una energía de adsorción de O2 en estado disociativo de -1.567 eV, una energía para CH4 sobre O2 adsorbido previamente de -0.335 eV, y -0.812 eV para la configuración más estable de CO2 sobre el sustrato.*

Palabras clave: *Catálisis heterogénea, SOx, NOx, teoría del funcional densidad, método de ondas planas, energía de activación.*

Abstract. *Experiments were planned in order to analyze the catalyst behavior in the metal column reactor. The sample masses were varied to verify the retention efficiency with respect to the mass. Cycles of adsorption, desorption and readsorption were carried out on a same sample to determine variations in the catalyst efficiency. In another stage, in collaboration with Dr. V. A. Ranea and Prof. E. E. Mola (INIFTA, UNLP), the theoretical study of the adsorption of molecules of SO2, CH4, CO2, O2 and CO on Cr2O3 (0001) was developed applying Density Functional Theory (VASP program, Vienna Ab-initio Simulation Package); also was studied the kinetics for the reaction between CH4, SO2 and O2 in the presence of sulfite and sulfate species. This study allowed the identification of preferential adsorption sites of S0 and the possible competition with SO2, both experimentally and by theoretical calculations. Within this line of research, Ing. Sabrina Hernandez Guiance is continuing to carry out experiments in the framework of the joint project with INIFTA, which forms part of the development of her doctoral thesis. It was experimentally observed that the efficiency of SO2 adsorption by the catalyst is close to 100%. A thermal desorption peak is observed at 1120 K. The oxidation of CH4 with SO2 was also studied. CO2 production is measured already from the initial temperature, followed by a significant increase in the formation of CO2 up to 330-340 K. Then, the CO2 production is approximately constant. By using the Arrhenius equation and experimental results, the activation energy for the*

overall reaction of 7 Kcal / mol was obtained. By theoretical studies, it was determined that the energy of chemisorption of SO2 on the Cr2O3 is -3.09 eV for the most stable configuration; an adsorption energy of O2 in dissociative state of -1.567 eV; an energy for CH4, over previously adsorbed O2, of -0.335 eV; and an energy of -0.812 eV for CO2 in its most stable configuration on the substrate.

Keywords: *heterogeneous catalysis, SOx, NOx, density functional theory, plane wave method, activation energy.*

1. INTRODUCCIÓN

La emisión de dióxido de azufre y de óxidos de nitrógeno 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 SO_2, CH_4 y NO que reúna las siguientes características: Eficiente, económico y que no genere subproductos. En las chimeneas industriales, la reducción del SO_2 ocurre por reacción con CH_4, a la vez que este último es oxidado a CO_2 por el O_2. Por este motivo ambos se emplean como reactivos. Esta conversión es de gran importancia a nivel ambiental debido a que cada molécula de CH_4 contamina como si se emitieran 21 moléculas de CO_2 a la atmósfera. Por lo tanto, al emitir CO_2 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 SO_2. El Cr_2O_3/Al_2O_3 resultó ser el mejor adsorbente de SO_2 entre los estudiados, el cual oxida, mediante este compuesto y en presencia de O_2, el gas CH_4 para obtener CO_2. Su uso se justifica además por su resistencia térmica, mecánica y su posibilidad de regeneración. 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 O_2, y sus modificaciones en la reacción entre SO_2 y CH_4. Y en la cuarta y actual etapa, se estudia la eficiencia de adsorción del NO (monóxido de Nitrógeno) y del NO_2 sobre el catalizador en estudio y la influencia de estos gases en la cinética de reacción y adsorción de los gases nombrados anteriormente.

2. OBJETIVOS

En esta última etapa, los objetivos son 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 SO_2, CH_4, CO_2, O_2 y CO sobre $Cr_2O_3(0001)$ mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional Densidad (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, sulfato y carbonato sobre la superficie del soporte.
- Estudiar la reducción del SO_2 y del NO con CH_4 y O_2 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.

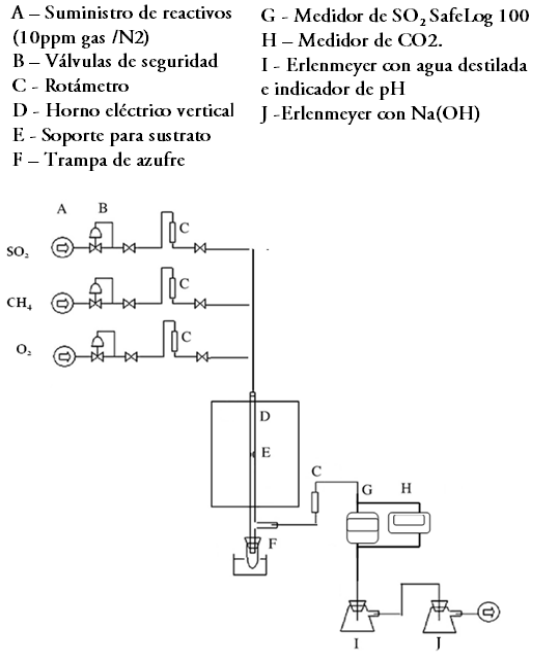
3. MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS

3.1. Fase experimental

3.1.1. Actividades y metodología:

El dispositivo experimental empleado se esquematiza y describe a continuación:

- Suministro de gases: Dentro del equipo de experimentación de hicieron circular los gases reactivos SO2 CH4 y/u O2, cada uno en una concentración de 10ppm en N2.
- 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. El horno es regulable hasta 1473 K mediante un termopar de hierro constantán. Allí se ubica el catalizador.



- 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 tres registradores de gases, de SO2, CH4 y de CO2.

3.2.2. Preparación de muestras:

Los óxidos se prepararon en el laboratorio por el método de impregnación a partir del nitrato de Cromo: $Cr(NO_3)_3 .9H_2O$, marca FLUKA. El soporte empleado es gamma alúmina, la cual fue secada a 378 K durante 10 hs y luego calcinada a 873 K. Luego, las muestras de óxido de Cromo se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: Espectroscopía electrónica de Rayos X (XPS), Desorción a Temperatura programada (TPD), Espectroscopía Infrarroja, Microscopía electrónica de barrido (SEM), y Desorción a Temperatura programada (TPD).

Paso siguiente, 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. Luego se realizaron espectros de desorción programada del SO_2 con el propósito de determinar energías de activación de cada una de las reacciones estudiadas. Se experimentó con diferentes masas de catalizador y caudales de gases reactivos. Además, se estudió la influencia del oxígeno, y la regeneración del catalizador.

3.2. 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 SO_2. 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 ($Cr-O_3-Cr$) 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.

4. DISEÑO Y DESARROLLO DE EXPERIENCIAS

Las experiencias que se están desarrollando actualmente consisten en un ciclo de experiencias catalíticas para cada una de las muestras:

1. Proceso de adsorción: se suministran los gases sobre la muestra en el lecho de reacción a temperatura programada, dependiente del tipo de experiencia.
2. Desorción: Se desorben los gases presentes sobre la superficie catalítica a medida que se eleva la temperatura en la zona del sitio de reacción.
3. Proceso de adsorción 2: Se repite el primero, con la finalidad de verificar si se mantiene la eficiencia de adsorción inicial.

4.1. Condiciones de las experiencias de adsorción:

- Masas de catalizador: 0,200 g para cada muestra en el primer grupo de experiencias, y 0,100 g para el segundo grupo.
- Posible limpieza previa de la superficie con N_2
- Caudales gaseosos de NO, SO_2, CH_4 y O_2: en proporciones variables
- Caudal total máximo= 300 ml/min
- Temperatura de trabajo= 298 – 1072 °K
- Tiempo máximo= 8 hs
- Medición = concentración de emisión de NO, NO_2, SO_2 y CO_2

4.2. Condiciones de las experiencias de desorción:

- Masas de catalizador: se emplea la misma muestra que para la adsorción anterior
- Caudales gaseosos = N_2
- Caudal total máximo= 300 ml/min
- Temperatura de trabajo= 298 – 1072 K
- Tiempo máximo= 4 hs
- Medición = concentración de emisión de NO, NO_2, SO_2 y CO_2.

Este tipo de experiencias consiste en una Desorción a Temperatura programada (TPD).

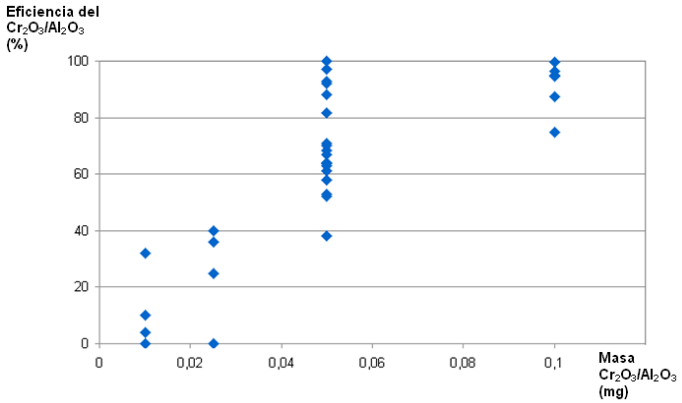
5. PROCESAMIENTO DE DATOS

Se recopilan y procesan los datos obtenidos de las experiencias y de las caracterizaciones. Los datos fueron transferidos a planillas de cálculo con el fin de obtener para cada experiencia, los siguientes parámetros:

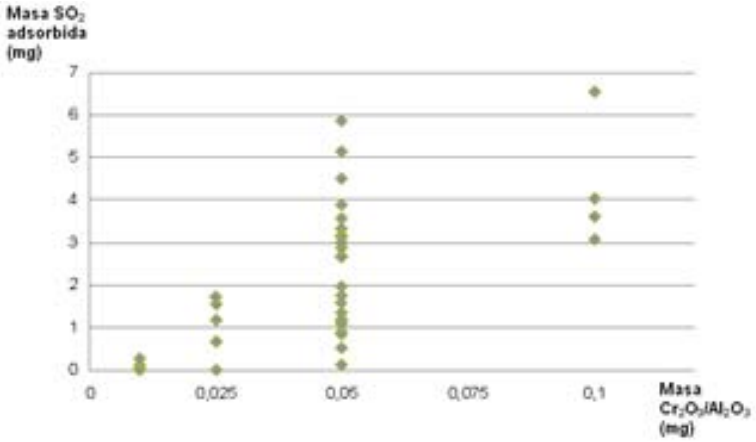
- Eficiencia del catalizador Cr_2O_3 /Al_2O_3: se calcula su eficiencia como adsorbente de NO en función de la masa empleada para formar el lecho catalítico, de la temperatura de reacción y del tipo y cantidad de gases reactivos empleados en cada experiencia.
- Energía de adsorción de los productos presentes sobre su superficie
- Posibilidad de regeneración y eficiencia en las adsorciones sucesivas Posibilidad de aplicar este método en chimeneas industriales.
- Cantidad de masa de SO_2 , CO_2 y NO que se suministró al equipo.
- Cantidad de masa de SO_2/S° retenida.

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES: LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: PERÍODO 2013-2015

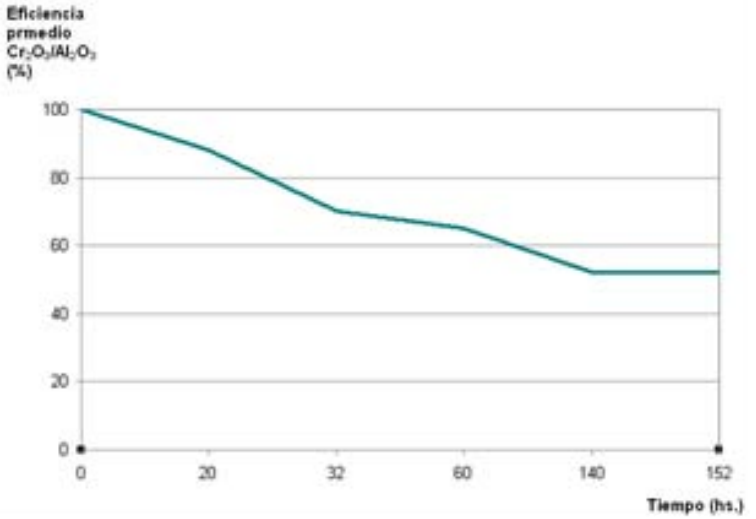
6.1. Eficiencia de adsorción del Catalizador:



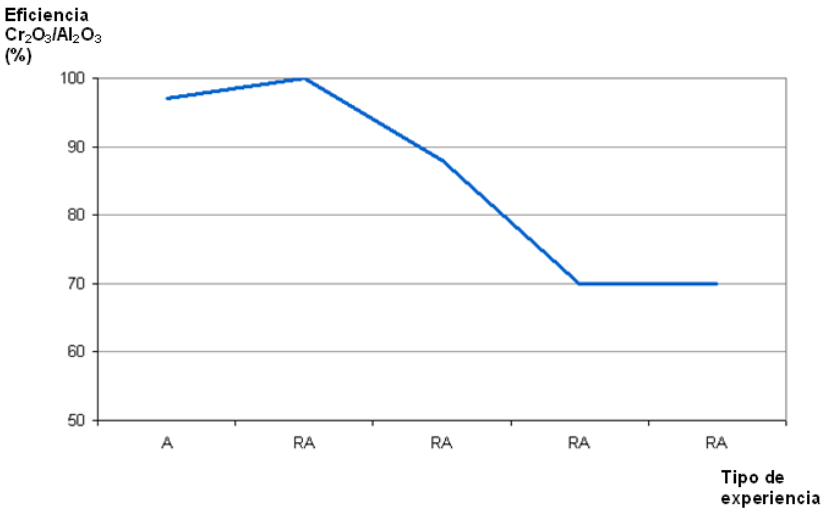
Eficiencia de adsorción en función de la masa de Cr_2O_3/Al_2O_3 empleada



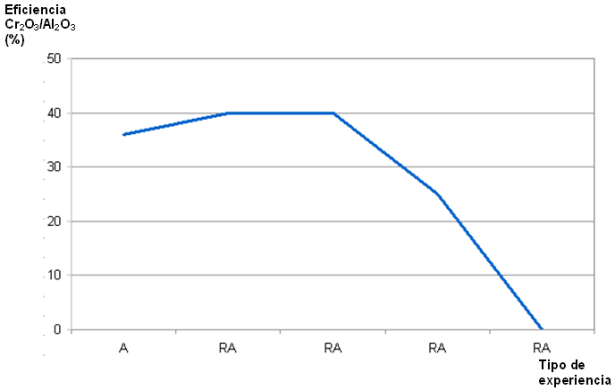
Dependencia de la masa de SO_2 retenida en función de la masa de Cr_2O_3/Al_2O_3 empleada



Eficiencia promedio de adsorción en función del tiempo



Eficiencia de adsorción en función de las adsorciones sucesivas – Masa Cr_2O_3/Al_2O_3 = 0,050 g

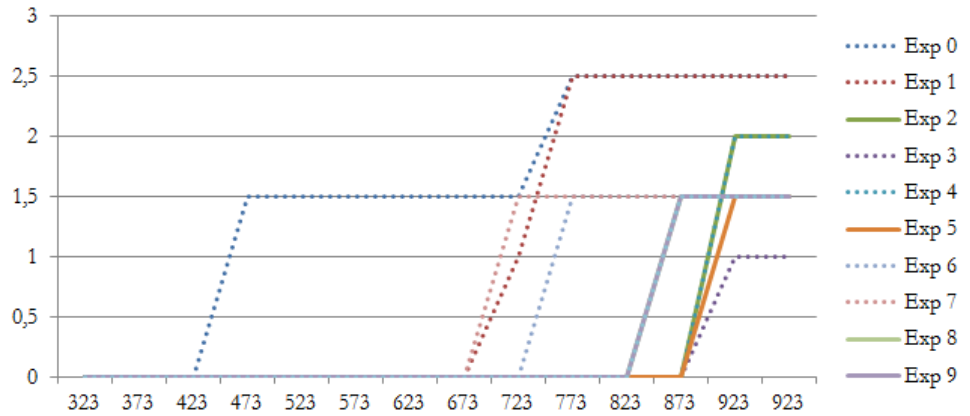


Eficiencia de adsorción en función de las adsorciones sucesivas – Masa Cr_2O_3/Al_2O_3 = 0,025g

6.2. Resultados de la adsorción de NO:

La siguiente tabla corresponde a la concentración de NO medido en función de la temperatura de reacción. Se puede observar que a los 723 K comienza a haber emisión de gas reactivo. Las experiencias fueron realizadas durante 8 horas, por lo que el próximo paso es estudiar la eficiencia del catalizador en la adsorción del monóxido de nitrógeno en función del tiempo, con la finalidad de saber su periodo de vida útil en este tipo de proceso.

Experiencia	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T (K)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)	NO (ppm)
323	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
373	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
423	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
473	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
523	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
573	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
623	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
673	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
723	1,5	1	0	0	0	0	0	1,5	0	0	0
773	2,5	2,5	0	0	0	0	1,5	1,5	0	0	0
823	2,5	2,5	0	0	0	0	1,5	1,5	0	0	0
873	2,5	2,5	0	0	0	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
923	2,5	2,5	2	1	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
923	2,5	2,5	2	1	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5



Eficiencia de adsorción del NO en función de temperatura- Masa Cr_2O_3/Al_2O_3 = 0,050 g

Se observa una eficiencia de adsorción de NO sobre el óxido de Cromo del 80,78%.

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES: TRABAJO DE TESIS DOCTORAL: PERÍODO 2011-2015

RECOLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS:

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio de la cinética de la reacción entre el dióxido de azufre, oxígeno atmosférico y el metano. La preparación del equipo de trabajo consta de los siguientes pasos:

1. Preparación de un lecho de Cr_2O_3 /Al_2O_3, con una masa, de 0.100, 0.050 o 0.025 g, según el tipo de experiencia a realizar.
2. Suministro de N_2, con el objeto de remover aquellas moléculas de gases atmosféricos que pudieren estar adsorbidos en la superficie el óxido. Se comienza a temperatura ambiente. Luego, se continúa con el ascenso lineal hasta llegar a los 323 K. Durante este proceso, se mide la concentración de CO_2 emitida, proveniente de los gases atmosféricos adsorbidos en la superficie catalítica. Luego, se deja atemperar el equipo nuevamente a 298K, para luego comenzar con la experiencia. Esta etapa puede saltearse, dependiendo del tipo de experiencia a realizar.
3. Comienzo de la experiencia a Temperatura ambiente. Se eleva la temperatura siguiendo un programa de aumento lineal ($T = T_o + \beta t$). El valor de β es de 10.8 K min^{-1}, por lo que la rampa de temperatura es de primer orden.
4. Suministro de los gases reactivos: CH_4, SO_2 y O_2, en las proporciones necesarias dependiendo del tipo de experiencia a realizar.
5. Medición del CO_2 y de SO_2 a la salida de la columna con los respectivos detectores.
6. Construcción, con los datos colectados, de las siguientes gráficas:

   a) concentración de CO_2 producido en función de la temperatura de reacción,

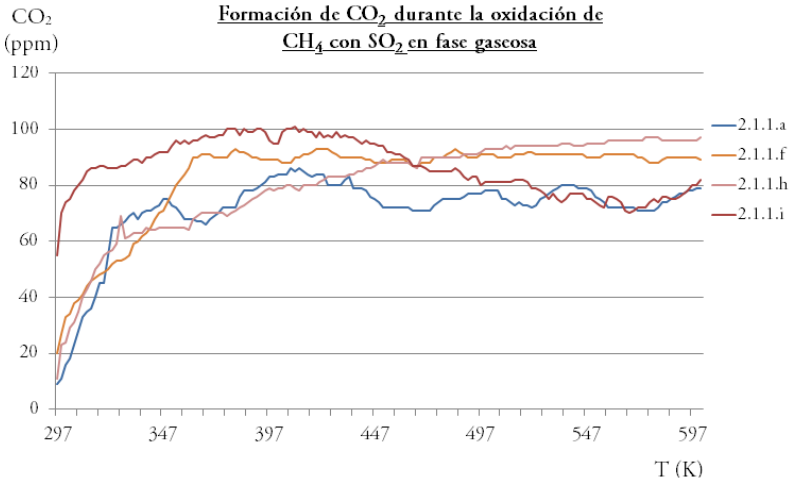
   b) gráficas del logaritmo neperiano de la concentración de CO_2 producido respecto del inverso de la temperatura en unidades Kelvin. Con este método se calcularon las energías de activación correspondientes a las gráficas de las experiencias recientes, las cuales consisten en estudiar la concentración de CO_2 producida respecto de la temperatura, tomada en intervalos de 5K. Los resultados obtenidos para el cálculo de la energía de activación de cada reacción son comparados con los resultados obtenidos para los mismos sistemas adsorbato-sustrato mediante cálculos teóricos.

REDUCCIÓN DE SO_2 EN PRESENCIA DE CH_4

La reacción es: **$2SO_2 + CH_4$ -- $2S + CO_2 + 2H_2O$.** Con la finalidad de estudiar la influencia del óxido de cromo en la reacción, la misma se llevó a cabo tanto en fase gaseosa (ausencia del catalizador) como sobre la superficie catalítica. Además, esta reacción (en ausencia de oxígeno) nos permitirá comparar el poder oxidante del O_2 y el SO_2 frente al CH_4.

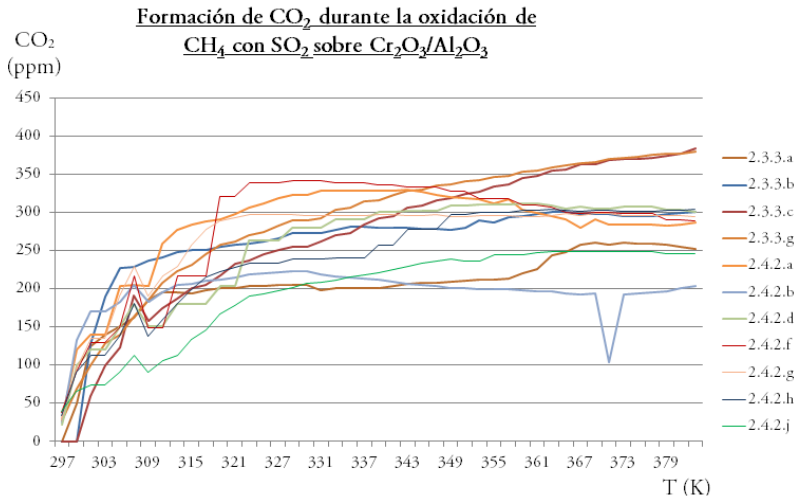
Reducción de SO_2 en presencia de CH_4 en fase gaseosa:

Caudales estequiométricos de SO_2:CH_4 de 2:1: Se detectó la presencia de CO_2 desde la temperatura inicial del horno. Luego, la concentración comenzó a ascender en forma progresiva, debido a que el medio obtiene parte de la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de reducción del SO_2, obteniéndose una eficiencia de conversión mayor. A partir de los 400 K, la concentración de CO_2 se estabiliza. Durante todo el intervalo de temperatura, no se detectó emisión de SO_2 a la salida del equipo. La energía de activación para la formación de CO_2 durante la oxidación de CH_4 con SO_2 en fase gaseosa y con una relación estequiométrica de caudales de gases reactivos, es de -9.032 eV.

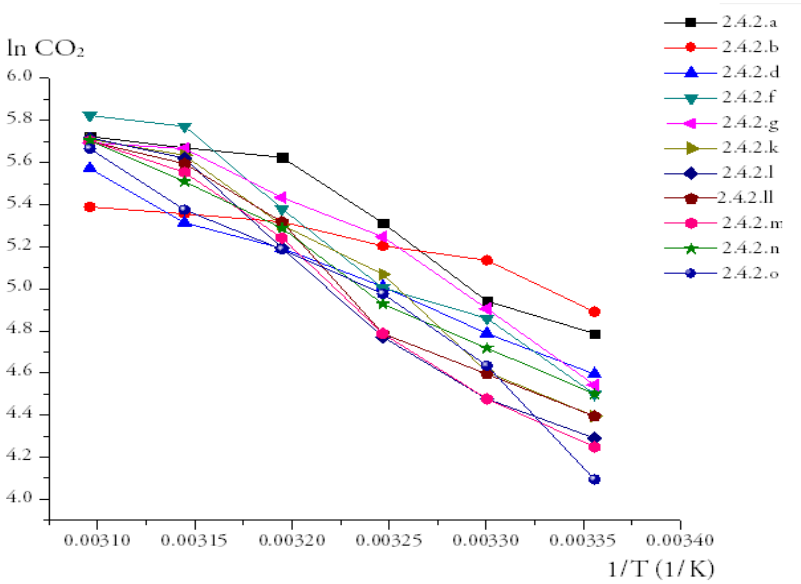


Reducción de SO_2 en presencia de CH_4 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3:

Caudales estequiométricos de SO_2:CH_4 de 2:1: En el primer caso, la generación de CO_2 comienza desde los 298 K con 210 ppm, asciende en forma escalonada a 242 ppm, y por último, la curva asciende bruscamente hasta las 613 ppm a los 349 K. El comportamiento de la misma se estabiliza entre las 613 y 626 ppm hasta llegar a los 454 K, donde hay un leve descenso hasta las 607 ppm. A los 503 K, se registraron 559 ppm.



Al parecer, cuando hay una menor producción de CO_2 hay cierta proporción de SO_2 que se emite, la cual no reaccionó en el sustrato catalítico. A partir de los 298 K comienza la producción de CO_2. A partir de este punto se manifiesta un marcado aumento de la concentración de gas producido hasta llegar a los 315 K con 200 ppm de CO_2 en promedio, siguiendo un comportamiento asintótico de la concentración de gas. Luego, la pendiente de cada curva disminuye. Se respetó la relación estequiométrica CH_4:SO_2 de 1:2, y la temperatura máxima programada fue de 973 K.



La energía de activación para la formación de CO_2 durante la oxidación de CH_4 con SO_2 sobre la superficie del Cr_2O_3/Al_2O_3, con una relación estequiométrica de caudales de gases reactivos, es de -0.119 eV

Caudales no estequiométricos de SO_2:CH_4 de 1:1: La energía de activación para la formación de CO_2 durante la oxidación de CH_4 con SO_2 sobre la superficie del Cr_2O_3/Al_2O_3 , con una relación no estequiométrica de caudales de gases reactivos (1:1), es de -0.555 eV.

OXIDACIÓN DE CH_4 EN PRESENCIA DE O_2

La reacción es: $\mathbf{CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O}$. Se pretende comparar el porcentaje de conversión de CH_4 a CO_2 en presencia de SO_2 y de O_2 y el mismo porcentaje en presencia de O_2 únicamente. De este modo, se podría averiguar de qué reactivo provienen los átomos de oxígeno pertenecientes al CO_2, si provienen del SO_2 o el O_2 del medio.

Reducción de CH_4 en presencia de O_2 en fase gaseosa: En la presente experiencia se propone estudiar la reacción de combustión entre CH_4 y O_2 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. No se detectó producción de CO_2.

Oxidación de CH_4 en presencia de O_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3: Se estudia la oxidación del CH_4 con O_2 sobre el catalizador en estudio durante el intervalo de temperaturas de 298 a 973 °K. El objetivo es saber el origen de los O_2 del CO_2 qué se forma como producto, 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 variable independiente podría ser el tiempo), y la cinética de reacción.

Caudales estequiométricos de O_2:CH_4 de 2:1: A partir de los 573 K, se puede observar el comienzo de la producción de CO_2 y un importante aumento de la concentración durante el aumento de la temperatura.

Caudales estequiométricos de O_2:CH_4 de 2:1: En las experiencias siguientes 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. Las energías de activación para la reacción de CH_4 y O_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3 para obtener CO_2, con relación estequiométrica, es de -0.02 eV. Estos resultados serán comparados con aquellos obtenidos mediante cálculos mecanocuánticos para esta misma reacción.

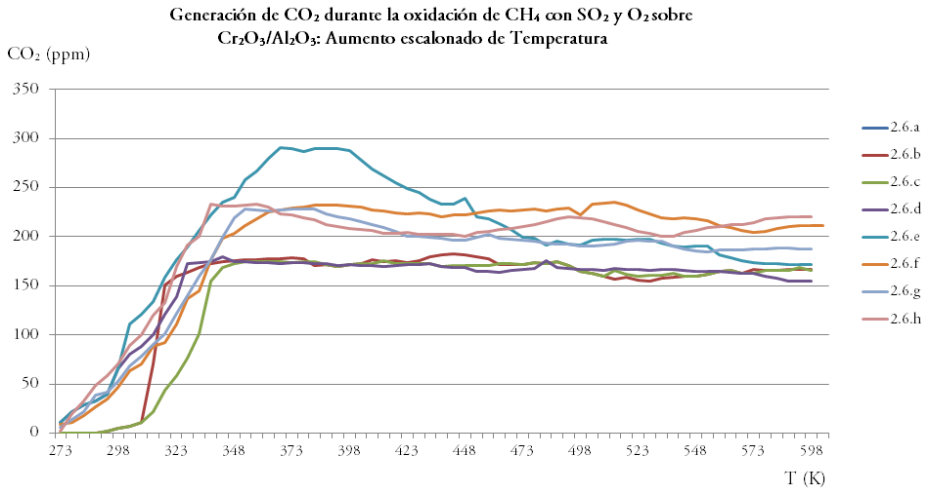
Caudales no estequiométricos de O_2:CH_4 de 1:1: Las siguientes experiencias se realizaron sobre la muestra de óxido de Cromo soportado en Alúmina previamente desorbido con Nitrógeno gaseoso, con la finalidad de evitar interferencia de otros gases presentes en el medio ambiental sobre la reacción en estudio.

REDUCCIÓN DE SO_2 EN PRESENCIA DE CH_4 Y O_2

La reacción es: $\mathbf{SO_2 + CH_4 + O_2 \rightarrow S° + CO_2 + 2H_2O}$

Reducción de SO_2 en presencia de CH_4 y O_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3:

Caudales estequiométricos de O_2:SO_2:CH_4 de 1:1:1: Se observa producción de CO_2 a partir de temperatura ambiente, y un aumento en la producción de CO_2 hasta llegar a los 373 K aproximadamente, donde las curvas comienzan a estabilizarse en una producción de 170 y 250 ppm aproximadamente.



Caudales no estequiométricos de O_2: SO_2:CH_4 de 0.5:1: Empleando un aumento "lineal" de temperatura, la misma relación no estequiométrica de caudales que es CH_4: SO_2:O_2 = 1:1:0,5, y sustrato "sin limpiar" (sin hacer pasar previamente a la experiencia N_2 gaseoso con el fin de desorber todos los gases ambientales que pudieren haber quedado adheridos allí), la energía de activación es de -0.0689 eV. Manteniendo las mismas condiciones experimentales, pero limpiando previamente el sustrato, se obtienen una energía de activación de -0.4889 eV, siendo mayor que la energía obtenida para llevar a cabo la misma reacción empleando el sustrato "limpio".

CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN GLOBAL:

Los signos negativos para las energías de activación hacen referencia a la cantidad de energía que se debe entregar al sistema para que haya reacción y adsorción en la superficie del sustrato. Según los resultados obtenidos para las energías de activación de cada reacción, en el caso de la reducción de SO_2 con CH_4 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3, esta energía es 10 veces menor si no se realiza la limpieza previa de la superficie del sustrato con N_2 antes de comenzar la catálisis (0.050 eV). Si la reacción es de oxidación de CH_4 con O_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3, la energía de activación es 0.2 eV menor si no se realiza la limpieza previa de la superficie (0.700 eV). Para la reacción global de reducción de SO_2 con CH_4 en presencia de O_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3, esta energía es de 1 eV mayor si se lleva a cabo esta limpieza. Las energías de activación para las tres reacciones son notablemente menores si no se limpia la superficie con N_2. Por lo tanto, se concluye que los gases atmosféricos adsorbidos en la superficie catalítica favorecen la reducción del SO_2, la oxidación del CH_4 y la formación de CO_2 sobre la misma.

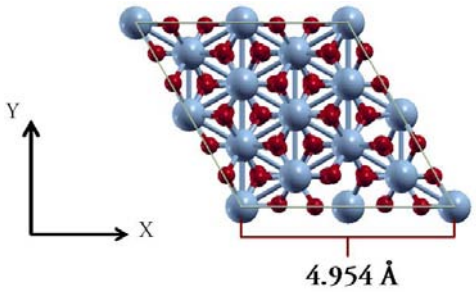
Nº exp	Reacción	Relación de caudales	Sustrato limpio	Masa de catalizador (g)	Aumento lineal de temperatura	Aumento escalonado de temperatura	Intervalo de temperatura (K)	Intervalo de temperatura (ºC)	Energía de Activación (eV)	Observaciones
2.1.1	CH4 + SO2	2:1	Sí	0.0000	-	Sí	296 - 1273	23 - 1000	-0.8129	
2.3.2		1:1	Sí	0.0200	Sí	-	302 - 1273	29 - 1000	-0.4870	
2.3.3		2:1	Sí	0.1000	Sí	-	296 - 973	23 - 700	-1.2481	
2.4.1		2:1	Sí	0.1000	-	Sí	323 - 673	50 - 400	-0.6668	
2.4.2		2:1	No	0.1000	-	Sí	298 - 383	25 - 110	-0.0500	
2.1.2	CH4 + O2	2:1	-	0.0000	Sí	-	296 - 1273	23 - 1000	-	No se detecta producción de CO_2
2.3.5		2:1	Sí	0.1000	-	Sí	298 - 623	25 - 350	-1.0064	
2.3.6		2:1	Sí	1.0000	-	Sí	298 - 623	25 - 350	-0.9120	
2.3.1.2		2:1	No	0.0250	-	Sí	298 - 623	25 - 350	-0.7000	
2.0, 2.5	CH4 + SO2 + O2	1:1:0.5	Sí	0.1000	-	Sí	298 - 623	25 - 350	-1.4420	
2.6		1:1:0.5	No	0.1000	-	Sí	298 - 623	25 - 350	-0.4889	
2.3.1	CH4	2:1	Sí	0.025	Sí	-	296 - 1273	23 - 1000	-	No se detecta producción de CO_2

8. RESULTADOS TEÓRICOS: TRABAJO DE TESIS DOCTORAL: PERÍODO 2011-2015

Mediante cálculos teóricos se llevó a cabo el estudio de las estructuras moleculares, las geometrías y las fuerzas que interactúan en las reacciones de adsorción y de oxidación de CH_4, en ausencia y presencia de SO_2 y O_2 sobre la superficie de Cr_2O_3 (0001), mediante cálculos computacionales basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Se pretende hallar los sitios más aptos para llevar a cabo la adsorción de cada una de las moléculas mencionadas.

8.1. Detalles computacionales:

Plano X-Y de la supercelda, cara (0001) del Cr_2O_3, donde se estudia la adsorción de los gases reactivos y productos.



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

$E_a = E(Adsorbato/Cr_2O_3 - E(Adsorbato - E(Cr_2O_3)$.

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, con el fin de luego emplear estos resultados en los trabajos de cálculo siguientes, llamados "sistemas simples": S sobre Cr_2O_3 (0001), SO_2 sobre Cr_2O_3 (0001), CH_4 sobre Cr_2O_3 (0001), O_2 sobre Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo. Sobre los resultados correspondientes a las geometrías más estables, se adsorbieron moléculas de las mismas especies. Son los llamados "sistemas compuestos": SO_2 sobre O_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo, CH_4 sobre O_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo, y O_2 en estado molecular y disociativo sobre SO_2, adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001).

8.2. Correlación entre resultados teóricos y experimentales:

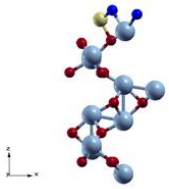
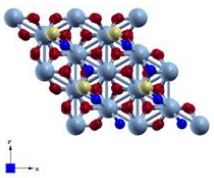
En base a los resultados obtenidos por Difracción Rayos X sobre las muestras de Cr_2O_3 empleadas en el trabajo experimental, un porcentaje mayor al 70% de las mismas tiene estructura cristalina. Por lo tanto, los resultados de las geometrías y energías de adsorción obtenidos mediante los cálculos teóricos sobre la cara más estable de este óxido son reproducibles, a nivel experimental, en un 70% de los casos.

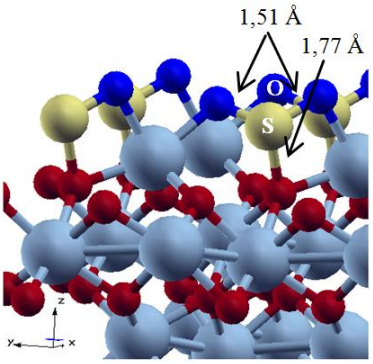
8.3. Resultados:

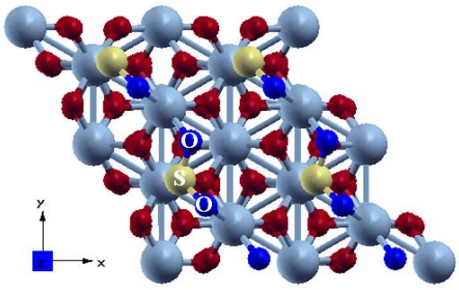
Se pretende hallar la configuración de adsorción más estable para cada sistema. Los valores de energía presentados son negativos debido a que, en cada caso, se logró una adsorción estable.

8.3.1. Sistemas simples: adsorbato sobre sustrato

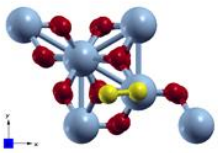
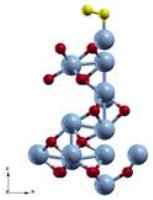
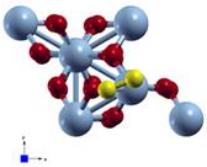
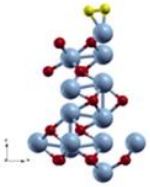
- *SO_2 sobre Cr_2O_3 (0001):*

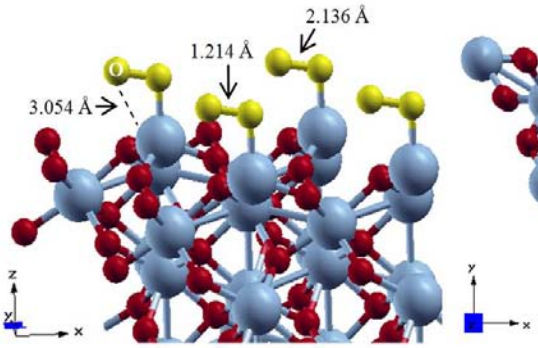
Eads (eV)	Geometría		D S-O_{ads} (Å)	D S-Cr (Å)
	X-Y	X-Z		
-3.09			1.51	1.77

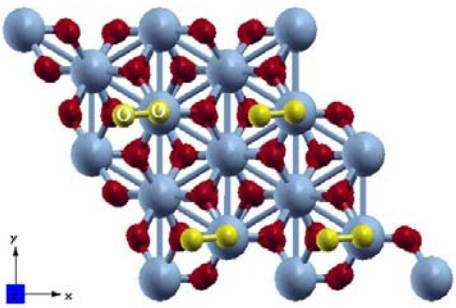




- *O_2 molecular sobre Cr_2O_3 (0001):*

Eads (eV)	Geometría		D O_1-O_2 (Å)	D O_1-Cr_3 (Å)	D O_2-Cr_1 (Å)
	X-Y	X-Z			
-0.478			1.214	3.054	2.136
-0.446			1.344	2.002	1.993





En ambos casos, se observa que la molécula de oxígeno se adsorbe a la superficie por medio del mismo átomo de cromo. El primero, con -0.478 eV, es 0.002 eV más estable.

9. CONCLUSIONES PRELIMINARES

Respecto a la etapa experimental, se llegan a las siguientes conclusiones preliminares:

- La eficiencia de adsorción del catalizador al SO_2 es cercana al 100%, desde temperatura ambiente hasta los 1023 K. La superficie catalítica adsorbe mayor cantidad de SO_2 cuanto mayor es su masa, por lo tanto, la eficiencia de la retención en la readsorción depende de la misma, disminuyendo un 20% cuando la masa disminuye un 50%. Además, se puede regenerar dos veces sin pérdida de eficiencia. Para una tercera adsorción, su eficiencia disminuye a un 75%, para ciclos de 24hs y con una masa de 0.075 g.

- Se obtiene mayor retención con una relación de caudales de gases reactivos de SO_2:CH_4:O_2 = 1:1:0,5. Entre los 298 y 363 K de temperatura, se obtiene la energía necesaria para oxidar el CH_4 con los átomos de oxígeno del SO_2 y formar CO_2. La reducción del SO_2 en presencia de CH_4 y/o en presencia de O_2 llega a su máxima eficiencia hasta una temperatura máxima de 923 K. Luego de ese valor, la disminución de adsorción de SO_2 es significativa. El O_2 compite por los sitios activos de la superficie catalítica, disponibles para reducir el SO_2.

- Respecto a la adsorción del NO sobre el catalizador en estudio, Se observa una eficiencia de adsorción de NO sobre el óxido de Cromo del 80,78%.

Respecto a la etapa teórica, las conclusiones preliminares son las siguientes:

- Para los sistemas simples:

    - El SO_2 se adsorbe sobre la superficie Cr_2O_3 (0001), con una energía de -3.09 eV para la configuración más estable. En la misma, se forman especies sulfito que involucran a los átomos de oxígeno de la superficie.

    - El CH_4 no se adsorbe en forma estable sobre la superficie en estudio, ni en estado molecular ni en disociativo. El hecho de que el metano no se disocie sobre la superficie en estudio para formar CO_2 se verifica además mediante resultados experimentales, ya que no se detecta presencia del gas producto si se hace pasar únicamente metano en el equipo experimental.

    - El O_2 se adsorbe sobre el Cr_2O_3 tanto en estado molecular como en estado disociativo. para el primer caso, la energía de adsorción para la configuración más estable es de -0.478 eV, y para el segundo caso, es de -0.474 eV. Ambas configuraciones son técnicamente igual de estables.

    - Hay CO_2 que se adsorbe en el sustrato, lo cual es avalado por los resultados experimentales y por los cálculos teóricos que presentan una energía de adsorción de -2.79 eV para el SO_2 y de -0.812 eV para el CO_2 (el segundo se adsorbe de forma menos estable)

- Para los sistemas complejos:

    a) No se hallaron resultados de geometrías estables para la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de O_2 en estado molecular.

    b) Para la adsorción de O_2 en estado molecular sobre este sustrato, se obtiene la configuración más estable con una energía de adsorción de -0.478 eV. Para la adsorción del mismo gas pero en estado disociativo, la energía es de -0.4743 eV.

    c) El metano no se adsorbe sobre la molécula de O_2 en Cr_2O_3 (0001) si éste último se encuentra en estado molecular. Sin embargo, para la adsorción de una molécula de CH_4 sobre O_2 previamente adsorbido en forma disociada, se obtienen dos geometrías estables en las cuales se disocia la molécula de CH_4 se forma un OH en superficie con el O ligado al Cr de la primera capa, un H que queda en fase gaseosa, y el segundo átomo de O formando un grupo metoxilo (R-O-CH_3).