

Coria, Ignacio D. ; Carattoli, Oscar

Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina

Energeia, Año 8, N° 8, 2010

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. , Carattoli, O. Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina [en línea]. *Energeia*, 8(8), 2010.
Disponible en: <http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/repositorio/revistas/estudio-reduccion-presencia.pdf> [Fecha de consulta:]

Proyecto: "Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina".

Departamento de Investigaciones Institucionales

Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario

Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina

Ignacio Daniel Coria, Oscar Carattoli

Becarios: Mauricio Beber Krenz., Sabrina Hernández, Yair Malik, Sofia Pavan, María Paula Domínguez, Victoria Cortasa, María Elena D'Abate, Eliana Lette, Ezequiel Promancio

Resumen: Se propone utilizar un óxido como el Cr₂O₃ como catalizador ya que se ha determinado anteriormente, en la primera etapa de esta investigación, ("Estudio comparativo de la retención de SO₂ sobre óxidos de metales de transición soportados en alúmina"), que la retención de SO₂ sobre su superficie es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos y un proceso de óxido reducción del ión metálico. Apoya este mecanismo el hecho de que la cantidad de SO₂ adsorbido es función de la temperatura. La mayor eficiencia del Cr₂O₃ puede explicarse en base a sus propiedades superficiales, lo cual ha sido utilizado en la segunda etapa de reacción de reducción, ya que se ha completado la etapa inicial de quimisorción. En la segunda etapa de esta investigación ("Estudio de la reacción de reducción de SO₂ con CH₄ a altas temperaturas sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina"), se apuntó al estudio de un nuevo tipo de sinergia entre propiedades ácido-base y propiedades redox en una misma superficie. Esta tercera etapa apuntó a determinar la influencia que tiene el O₂ en este proceso, ya que el O₂ se encuentra presente en las chimeneas industriales en las condiciones de reacción entre el SO₂ y el CH₄, y produce modificaciones en los parámetros de reacción. Se experimentó con diferentes masas de catalizador y flujos de los distintos gases, y se estudió la influencia de la presencia de oxígeno en la reacción y particularmente con diferentes flujos del mismo, y la posibilidad de regeneración del catalizador.

Palabras clave: Reacción, catálisis, retención, dióxido de azufre, metano, oxígeno

Abstract: We aim to use an oxide like Cr₂O₃ as a catalyst because it has been previously demonstrated, in the first stage of this research, ("Comparative study of SO₂ retention over different transition metal oxides supported on alumina"), that the SO₂ retention over its surface is a chemisorption process with formation of superficial sulphite species over basic sites and a metallic ion oxide-reduction process. This procedure is supported by the fact that the amount of adsorbed SO₂ is a function of temperature. The Cr₂O₃ highest efficiency can be proved from its superficial properties, which has been used in the second stage of reduction reaction, since the initial stage of chemisorption has been completed. The second stage of this research ("Study of the reaction at high temperatures reduction of SO₂ with CH₄ over alumina supported Cr₂O₃ catalyst"), was aimed at the study of a new type of synergy between acid-base properties and redox properties over a same surface. This third stage aims at determine the influence of O₂ in this process, since the O₂ is present in industrial chimneys in the reaction conditions between SO₂ and CH₄, and produces some changes in the reaction parameters. Experiments were made in order to achieve the preset objectives; in these experiments we worked with different catalyst masses and gases flows, and studied the influence of oxygen presence in the reaction and particularly with different oxygen flows, and the possibility of catalyst regeneration.

Keywords: Reaction, catalysis, retention, sulphur dioxide, methane, oxygen

I. Introducción

Las tablas siguientes muestran las experiencias realizadas desde el 1 de septiembre de 2009 al 16 de febrero de 2010 dado que el proyecto finalizó el 28 de febrero de 2010. Las experiencias 1 a 66 se han descrito en la Energeia N°6 (2008) y las 67 a 113 en Energeia N°7 (2009).

Esta última etapa de investigación contempló la realización de ciclos de tres adsorciones y tres desorciones en una misma muestra con diferentes masas de catalizador y modificando los caudales de oxígeno que se ingresan. Se realizó el cálculo de la eficiencia del catalizador en diferentes condiciones operativas. Se prosiguió realizando experiencias con menor presencia de oxígeno y diferentes masas de catalizador.

Condiciones de la experiencia							Resultados			Flujos (ml/min)				
FECHA	TIPO	EXP	M	Hs.	T° (°C)	Cr ₂ O ₃ (gr)	mg. SO ₂ adsorbidos	mg. SO ₂ desorbidos	%	SO ₂	CH ₄	O ₂	AIRE	N ₂
01/09/09	A	114		12	700	0.100	1.774	-	86,2	100	100	50	-	-
02/09/09	A	115		12	700	0.100	1.464	-	71,2	100	100	50	-	-
24/11/09	A	116		12	700	0.100	1.436	-	69,8	100	100	50	-	-
26/11/09	D	117		12	750	0.100	-	0.021	1,5	-	-	-	-	250
27/11/09	A	118	118	12	700	0.100	1.320	-	64,2	100	100	50	-	-
01/12/09	A	119		12	600	0.100	1.761	-	85,6	100	100	50	-	-
03/12/09	A	120		12	600	0.100	1.473	-	71,6	100	100	50	-	-

04/12/0 9	A	121		12	600	0.100	1.612	-	78, 4	100	10 0	50	-	-
10/12/0 9	D	122		12	750	0.100	-	0.073	4,5	-	-	-	-	25 0
11/12/0 9	A	123	123	12	600	0.100	1.190	-	57, 8	100	10 0	50	-	-
15/12/0 9	A	124		12	650	0.150	2.057	-	10 0	100	10 0	50	-	-
17/12/0 9	A	125		12	650	0.150	2.044	-	99, 4	100	10 0	50	-	-
18/12/0 9	D	126		12	750	0.150	-	0	0	-	-	-	-	25 0
22/12/0 9	A	127	127	12	650	0.150	2.025	-	98, 4	100	10 0	50	-	-
08/02/1 0	A	128		12	650	0.200	2.057	-	10 0	100	10 0	50	-	-
10/02/1 0	A	129		12	650	0.200	2.057	-	10 0	100	10 0	50	-	-
15/02/1 0	D	130		12	750	0.200	-	0	0	-	-	-	-	25 0
16/02/1 0	A	131	131	12	650	0.200	2.057	-	10 0	100	10 0	50	-	-

II. Conclusiones

La reacción de reducción de SO_2 con CH_4 en presencia de O_2 a altas temperaturas es más eficiente cuando:

- la temperatura máxima es de 650 °C
- la relación de flujos entre SO_2 : CH_4 : O_2 es 1:1:0,5
- aumenta la masa de catalizador Cr_2O_3 soportado en alúmina.

Análisis de cada uno de los tres parámetros:

Temperatura de la reacción:

- Si se reduce a 200 °C, la circulación de CH_4 no tiene influencia sobre la retención de SO_2 porque no hay reacción química.
- Si se reduce a 200 °C, no se produce pérdida de eficiencia en sucesivas readsorciones.
- Si se incrementa a 700 °C la disminución de adsorción de SO_2 es significativa manteniendo constantes las demás variables.

Relación de flujos:

- Si el flujo de SO_2 se incrementa en desmedro del de CH_4 , la reacción no es completa, se libera SO_2 por la columna y esto es independiente de la masa del catalizador.
- Manteniendo constantes las demás variables, la presencia de O_2 aumenta la retención de SO_2 .
- La mayor retención de SO_2 se produce cuando circula solamente SO_2 10 ppm en nitrógeno.
- Cuando se hace circular SO_2 , CH_4 y O_2 , la retención de SO_2 disminuye, y la menor retención de SO_2 se verifica cuando circulan SO_2 y CH_4 (la reacción química es completa, ya que hay exceso de CH_4). El O_2 reacciona con el CH_4 , por lo cual disminuye la concentración de CH_4 , permitiendo que parte del SO_2 no reaccione y se libere por la columna.
- Se analizará en el próximo proyecto, a escala planta piloto, si esta situación se repite cuando se produzcan modificaciones en las condiciones operativas por cambio de diámetro de columna.

El catalizador:

- Manteniendo las demás variables estables, el catalizador se puede regenerar dos veces sin pérdida de eficiencia. En la tercera regeneración, la retención de SO_2 disminuye significativamente.
- La desorción del catalizador con nitrógeno es más eficiente que con aire.
- Al incrementar la masa del catalizador, cuando reaccionan el SO_2 , el CH_4 y el O_2 , la eficiencia de retención y la masa de SO_2 retenido no se modifica significativamente.
- Se demuestra por XPS que el catalizador utilizado para la reacción de adsorción presenta SO_2 retenido tanto en las muestras en las que se hizo circular CH_4 y O_2 como en las que no se los hizo circular.
- Los análisis de superficie BET obtenidos antes y después del uso del Cr_2O_3 soportado en alúmina indican que la alta temperatura disminuye su superficie específica, lo que implica la reducción de su eficiencia.
- Los cálculos realizados en el INIFTA con el método de Funcional Densidad revelan que sobre una superficie de Cr_2O_3 la molécula de SO_2 se adsorbe mediante enlaces de los

átomos de oxígeno del SO_2 con los átomos de Cr de la superficie del catalizador. Se descartan uniones entre el azufre y los átomos de oxígeno del Cr_2O_3 .

III. Publicaciones

- "Reducción de niveles de SO_2 en gases de chimenea" – Publicación "Medio del Ambiente" de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Austral. Agosto, 1999.
- "Estudio del comportamiento de diferentes óxidos metálicos frente a la adsorción de SO_2 por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) Publicado en el "Boletín Ambiental", Facultad de Química e Ingeniería, UCA, Rosario. Año 8, marzo 2002.
- "Estudio comparativo de la adsorción de SO_2 sobre distintos óxidos de metales de transición soportados en alúmina". Revista "Energeia", Revista del Departamento de Investigación Institucional, Nº 1, diciembre 2003. ISSN 1668-1622. Facultad Católica de Química e Ingeniería. UCA. Rosario.
- "Reducción de niveles de SO_2 con CH_4 , a altas temperaturas, sobre catalizador de óxido de cromo soportado en alúmina". Revista "Energeia", Revista del Departamento de Investigación Institucional, Nº 2, diciembre 2004. ISSN 1668-1622. Facultad de Química e Ingeniería. UCA. Rosario.
- "Reducción de los niveles de SO_2 con CH_4 , a altas temperaturas, sobre catalizador de óxido de cromo soportado en alúmina". "Estudio de la adsorción de moléculas pequeñas sobre óxidos de metales de transición". Revista "Energeia", Revista del Departamento de Investigación Institucional, Nº 3, diciembre 2005. ISSN 1668-1622. Facultad de Química e Ingeniería. UCA. Rosario.
- "Adsorción de SO_2 sobre la superficie de óxidos de metales de transición", en colaboración con la Lic. Silvina Medina. Artículo publicado en versión electrónica en www.estrucplan.com.ar, en el Boletín Estrucplan On Line del 14 de agosto.
- "Reducción de los niveles de SO_2 con CH_4 , a altas temperaturas, sobre catalizador de óxido de cromo soportado en alúmina". Revista "Energeia", Revista del Departamento de Investigación Institucional, Nº 4, diciembre 2006. ISSN 1668-1622. Facultad de Química e Ingeniería. UCA. Rosario.
- "Estudio de la reducción de SO_2 con CH_4 en presencia de O_2 a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr_2O_3 soportado en alúmina". Revista "Energeia", Revista del Departamento de Investigación Institucional, Nº 5, diciembre 2007. ISSN 1668-1622. Facultad de Química e Ingeniería. UCA. Rosario.
- "Estudio de la reducción de SO_2 con CH_4 en presencia de O_2 a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr_2O_3 soportado en alúmina". Revista "Energeia", Revista del Departamento de Investigación Institucional, Nº 6, diciembre 2008. ISSN 1668-1622. Facultad de Química e Ingeniería. UCA. Rosario.

IV. Presentaciones del proyecto en reuniones científicas

Este proyecto se ha presentado en las siguientes reuniones científicas:

- I Feria Internacional y VI Congreso Regional del Ambiente. Co-organizado por la Facultad de Química e Ingeniería (UCA, Rosario) y la UTN (Regional Rosario). Centro Cultural Bernardino Rivadavia, 3 de junio de 2010
- IV Congreso Regional de Medio Ambiente. Co-organizado por la Facultad de Química e Ingeniería (UCA, Rosario) y la UTN (Regional Rosario). Campus Universitario UCA Rosario, 5 y 6 de junio de 2008.
- VI Congreso Argentino de Estudiantes de Ingeniería Industrial y Carreras Afines. Organizado por la Asociación Argentina de Estudiantes de Ingeniería Industrial. Patio de la Madera, Rosario, del 14 al 17 de agosto de 2008.
- XXVII Congreso Argentino de Química. Organizado por la Asociación Química Argentina (AQA), Tucumán, del 17 al 19 de septiembre de 2008.
- Jornada de presentación de Proyectos de Investigación. Departamento de Investigación Institucional, Facultad de Química e Ingeniería "Fray R. Bacon", UCA Rosario, 17 de octubre de 2008. Presentación de informe de avance.

- Jornada de presentación de Proyectos de Investigación. Departamento de Investigación Institucional, Facultad de Química e Ingeniería "Fray R. Bacon", UCA Rosario, 20 de noviembre de 2009. Presentación de informe de avance.

V. Actividades programadas para el período marzo 2010 – febrero 2013 inclusive

El nuevo proyecto permitirá analizar la influencia de una nueva columna de reacción, simulando condiciones de planta, y se trabajará a distintos flujos de gases y masa de catalizador, completándose el estudio cinético para las nuevas condiciones experimentales.

VI. Bibliografía

- 1) Arutyunov, V. S., Basevich, V. Y., Vedeneed, V. I., y Sokolov, O. V. *Kinetics of the formation of products of the reaction of sulphur dioxide with methane*, Plenum, pp. 1156-1161, 1992.
- 2) Delgass, W. N., *Spectroscopy in heterogeneous catalysis*, Academic Press, pp. 267-316, N. Y., 1979.
- 3) Haase, J. *Structural studies of SO₂ adsorption on metal surfaces*, Matter 9, J. Phys., Condens, pp. 1647-1670, 1997.
- 4) Hunter y Wright. *Conversión de SO₂ en S en la ruta de purificación de gases de chimenea*, Chemical Engineering, 1997.
- 5) Irurzun, I. M., Imbihl, R., Vicente, J. L. Y Mola, E. E. *An análisis of turbulent states in the NH₃ + NO reaction on Pt {100}*, Chem. Phys. Lett. N° 389, pp. 212-217, 2004.
- 6) Jong, S. C., Sang, C. P., Hee, S. K. Deok, S. L., y In, S. N. *Removal of SH₂ and/or SO₂ by catalytic conversion technologies*, Catalysis Today N° 35, pp. 37-43, 1997.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) Mulligan, D. y Berk, D. *Reduction of sulphur dioxide with methane over alumina supported molybdenum sulfide catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, N° 1, pp. 119-125, 1992.
- 13) 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.
- 14) Nowotny, J. y Dufour, L. C. *Surface and near surface chemistry of oxide materials*, Elsevier Science, Netherlands, pp. 101-124.
- 15) Ranea, V. A., Mola, E. E., y Vicente, J. L. *A theoretical study of water chemisorption on the (001) plane of V₂O₅*, Surface Science, Vol. 442, pp. 498-506, 1999.
- 16) Ranea, V. A., Vicente, J. L., Mola, E. E., Arnal, P., Thomas, H., y Cambaro, L. *Adsorption of H₂O on the (001) plane of V₂O₅: chemisorption site identification*, Surface Science, Vol. 463, pp. 115-124, 2000.
- 17) 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.

- 18) Terada, S., Imanishi, A., Yokohama, T. Kitajima, Y., y Otha, T. *Surface structure of SO₂ adsorbed on Ni (110) studied by S K – edge X – Ray adsorption fine structure spectroscopy*, Surface Science N° 336, pp. 55-62, 1995.
- 19) 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.
- 20) Waqif, M. Saad, A. M., Bensitel, M., Bachelier, J., Saur, O., Lavalley, J. C. *Comparative study of SO₂ adsorption on metal oxides*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. N° 88, pp. 2931-2936, 1992.
- 21) Ziolk, 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.