

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

*Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO<sub>2</sub> a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas. Avances 2012*

Energeia, Año 10, N° 10, 2012

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 de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO<sub>2</sub> a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas : avances 2012 [en línea]. *Energeia*, 10(10), 2012. Disponible en: <http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/repositorio/revistas/estudio-factibilidad-aplicacion.pdf> [Fecha de consulta: .....]

Proyecto: "Estudio de la reducción de SO<sub>2</sub> con CH<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub> a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina"

Departamento de Investigación Institucional – Facultad de Química e Ingeniería "Fray Rogelio Bacon"  
Pontificia Universidad Católica Argentina – Campus Rosario

## **Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO<sub>2</sub> a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas. Avances 2012.**

**Director: Ignacio Daniel Coria**

**Investigadores: Oscar Caratolli, Sabrina Hernández, Diana Hamann**

**Alumnos colaboradores de investigación: Ezequiel Promancio, Yair Malik, Mauricio Beber, Victoria Cortasa, Eliana Lette, Alejandro Parisi, Mauricio Beltramo, Priscila Percivalle, Mahiví Vázquez, Flavia Marangón, Victoria Covolo y Ana Clara Domingo.**

**Resumen:** Se realizaron las experiencias planificadas con el objeto de analizar el comportamiento del catalizador en la columna metálica, para simular condiciones de planta piloto. Se modificaron las masas de catalizador y se realizaron ciclos de adsorción, desorción y readsorción sucesivos sobre una misma muestra, con lo que se determinaron variaciones en la eficiencia del mismo.

En otra fase se desarrolló el estudio teórico de la adsorción de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> sobre el mismo sustrato, y el estudio de la cinética de la reacción entre CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> por medio del programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Se verificó, 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.

Experimentalmente, se observa que la eficiencia de adsorción del catalizador respecto al SO<sub>2</sub> es cercana al 100%. Se observa un pico de termodesorción a 1120 K. Luego, se estudió la oxidación de CH<sub>4</sub> con SO<sub>2</sub>. Se observa que hay producción de CO<sub>2</sub> desde temperatura inicial, seguida de un aumento en la formación de CO<sub>2</sub> hasta 330-340 K. Luego, la producción de CO<sub>2</sub> 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. También se observó que el incremento del flujo de SO<sub>2</sub> a valores superiores a 200 ml/min no incrementa la cantidad de SO<sub>2</sub> retenida en el rango de 923-1023K. Para un incremento de masa de sustrato catalítico de 0,025 a 0,050 g, la masa retenida de SO<sub>2</sub> se incrementa un 70,61%.

Mediante estudios teóricos, se determinó que la energía de quimisorción del SO<sub>2</sub> sobre el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de -3.09 eV para la configuración más estable.

**Palabras clave:** Catálisis heterogénea, dióxido de azufre, teoría funcional de la densidad.

En este período se realizaron las experiencias planificadas con el objeto de analizar el comportamiento del catalizador en la columna metálica, utilizada para simular condiciones de planta piloto. Para ello, se mantuvieron las condiciones preestablecidas en la etapa anterior del proyecto en lo relativo a temperatura y flujos, pero se modificaron las masas de catalizador usadas para verificar la eficiencia de retención respecto de la masa. Se realizaron ciclos de adsorción, desorción y readsorción sucesivos sobre un mismo catalizador; en total, fueron 26 experiencias.

En el próximo período se continuará con estas series de experiencias para confirmar la presunción de que la masa retenida de SO<sub>2</sub> también depende de la masa de catalizador en las actuales condiciones operativas, lo que repetiría lo obtenido, trabajando con columna de cuarzo (proyecto 2007-2010).

Por otra parte, en las reuniones del equipo de investigación realizadas se analizaron los resultados obtenidos hasta el presente, se planificaron nuevas experiencias y se buscó información relacionada con la adsorción de óxidos de nitrógeno a los efectos de elaborar el próximo proyecto de investigación, que será presentado en octubre del corriente. Se fijaron las pautas para la elaboración de este próximo proyecto, en el cual se tratarán individualmente y en conjunto la retención de SO<sub>2</sub> y de NO.

Además, se capacitó a los seis alumnos nuevos en el manejo del equipo de medición, del horno, de la columna, etc., y en las medidas de seguridad necesarias. A partir del 2 de mayo, se incorporó al proyecto la Mg. Diana Hamann, profesora de esta Facultad en el área de Química Inorgánica. Durante este período, la Ing. Sabrina Hernández continuó realizando experiencias en el marco del proyecto conjunto con el INIFTA, que servirán de base para la elaboración de su tesis doctoral.

**EXPERIENCIAS**

| FECHA         | TIPO | EXP | M   | Hs.   | T (°C) | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gr) | Masa SO <sub>2</sub> ingresante (mg) | RESULTADOS      |                 |                 |     |    |
|---------------|------|-----|-----|-------|--------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|----|
|               |      |     |     |       |        |                                     |                                      | Masa ads. (mg)  | Eficiencia %    | FLUJOS (ml/min) |     |    |
|               |      |     |     |       |        |                                     |                                      | SO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | O <sub>2</sub>  |     |    |
| 11/11/2011    | A    | 198 | 198 | 10,00 | 650    | 0,100                               | 1,1880                               | 0,6341          | 53,3720         | 100             | 100 | 50 |
| 14-18/11/2011 | A    | 199 | 199 | 11,60 | 650    | 0,300                               | 1,3877                               | 0,8953          | 64,5151         | 100             | 100 | 50 |
| 21/11/2011    | A    | 200 | 200 | 5,75  | 650    | 0,100                               | 0,6889                               | 0,4443          | 64,5036         | 100             | 100 | 50 |
| 25/11/2011    | RA2  | 201 | 200 | 8,67  | 650    | 0,100                               | 1,0383                               | 0,4316          | 41,5668         | 100             | 100 | 50 |
| 5-12/12/2011  | RA3  | 202 | 200 | 6,42  | 650    | 0,100                               | 0,7687                               | 0,4837          | 62,9171         | 100             | 100 | 50 |
| 09/04/2012    | A    | 205 | 205 | 8,33  | 650    | 0,150                               | 0,9983                               | 0,7527          | 75,3947         | 100             | 100 | 65 |
| 12/04/2012    | RA1  | 207 | 205 | 6,50  | 650    | 0,150                               | 0,7787                               | 0,7406          | 95,1085         | 100             | 100 | 65 |
| 13/04/2012    | A    | 208 | 208 | 9,50  | 650    | 0,150                               | 1,1381                               | 1,1381          | 100,0000        | 100             | 100 | 65 |
| 16/04/2012    | RA1  | 209 | 208 | 5,67  | 650    | 0,150                               | 0,6789                               | 0,3436          | 50,6181         | 100             | 100 | 65 |
| 23/04/2012    | RA2  | 210 | 208 | 6,08  | 650    | 0,150                               | 0,7288                               | 0,3046          | 41,7907         | 100             | 100 | 65 |
| 24/04/2012    | RA3  | 211 | 208 | 5,25  | 650    | 0,150                               | 0,6290                               | 0,2470          | 39,2685         | 100             | 100 | 65 |
| 27/04/2012    | RA4  | 212 | 208 | 5,25  | 650    | 0,150                               | 0,6290                               | 0,2356          | 37,4556         | 100             | 100 | 65 |
| 28/04/2012    | RA5  | 214 | 208 | 10,25 | 650    | 0,150                               | 1,2280                               | 0,4686          | 38,1604         | 100             | 100 | 65 |
| 28/05/2012    | RA   | 216 | 216 | 3,75  | 650    | 0,200                               | 0,4488                               | 0,3394          | 75,5600         | 100             | 100 | 65 |
| 31/05/2012    | A    | 217 | 216 | 8,50  | 650    | 0,200                               | 1,0164                               | 0,7687          | 75,4900         | 100             | 100 | 65 |
| 04/06/2012    | RA   | 218 | 216 | 6,33  | 650    | 0,200                               | 0,7546                               | 0,4923          | 64,8800         | 100             | 100 | 65 |
| 05/06/2012    | RA2  | 219 | 216 | 5,42  | 650    | 0,200                               | 0,6400                               | 0,4052          | 62,4300         | 100             | 100 | 65 |
| 11/06/2012    | RA3  | 220 | 216 | 6,58  | 650    | 0,200                               | 0,7760                               | 0,4059          | 51,4700         | 100             | 100 | 65 |
| 29/06/2012    | A    | 221 | 221 | 6,42  | 650    | 0,200                               | 0,7668                               | 0,7088          | 92,2100         | 100             | 100 | 65 |
| 02/07/2012    | A    | 222 | 221 | 1,92  | 750    | 0,200                               | 0,2544                               | 0,1578          | 62,7200         | 100             | 100 | 65 |
| 06/08/2012    | RA1  | 223 | 221 | 6,08  | 750    | 0,200                               | 0,7248                               | 0,0000          | 0,0000          | 100             | 100 | 45 |
| 10/08/2012    | RA2  | 224 | 221 | 7,00  | 750    | 0,200                               | 0,8345                               | 0,0000          | 0,0000          | 100             | 100 | 45 |

En esta etapa se realizó el estudio de la cinética de la reacción entre el oxígeno atmosférico y el metano. Se armó un lecho de 0,100 gr de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se hizo pasar los gases reactivos necesarios en cada experiencia y se comenzó cada una de ellas a temperatura ambiente. Luego se elevó la misma siguiendo un programa de aumento lineal ( $T = T_0 + \beta t$ ) El valor de  $\beta$  utilizado es de  $10.8 \text{ K min}^{-1}$ . Durante el transcurso de cada experiencia se monitorea la presencia de  $\text{CO}_2$  a la salida de la columna con el detector de  $\text{CO}_2$ . Se mantuvo constante el caudal de ingreso de cada gas reactivo a la columna, en una concentración de 10 ppm en  $\text{N}_2$ . Una de las reacciones principales que se estudian es:



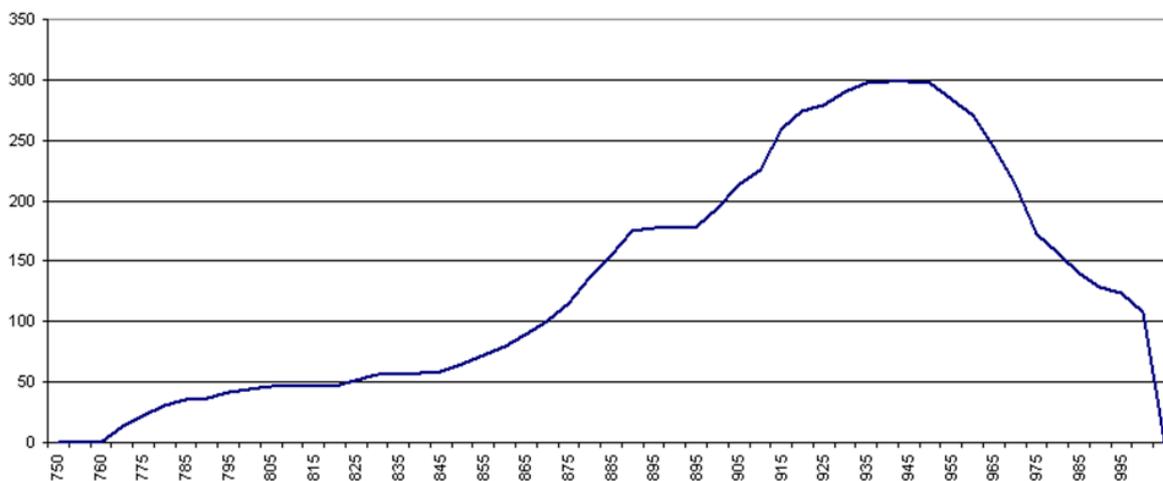
En la cual se presenta una gran absorción de energía para llevarse a cabo. Se observa que los coeficientes estequiométricos del metano y del dióxido de carbono son iguales. Por otra parte, se hicieron correr trabajos de cálculo VASP para estudiar la relación entre el  $\text{CO}_2$  y el sustrato de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Los resultados fueron los siguientes:

1. Prueba del medidor de  $\text{CO}_2$ : La experiencia arrojó los siguientes resultados, en los que la producción de  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  producido hasta llegar al valor cero.

$T^\circ = 23 \text{ °C} \rightarrow \text{Concentración } \text{SO}_2 = 0 \text{ ppm}$

$T^\circ = 1000^\circ\text{C} \rightarrow \text{Concentración } \text{SO}_2 = 0.3 \text{ ppm}$

*Formación de  $\text{CO}_2$  durante la oxidación de  $\text{CH}_4$  con  $\text{O}_2$  atmosférico en presencia de  $\text{SO}_2$  sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.0$*



Cálculo de la cantidad de  $\text{CO}_2$  producida: Para hallar la cantidad de moléculas de  $\text{CO}_2$  y luego, la masa de dicho gas que se produjo durante la reacción entre los gases  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$  sobre el sustrato, se aplicó el concepto inicial de integración de funciones basado en el área bajo la curva graficada. Por lo tanto, se dividió la misma en una determinada cantidad de rectángulos cuya suma se sus áreas de asemeja en gran medida al área mencionada anteriormente. Como base se tomó la diferencia de temperaturas entre un punto medido y el siguiente, y como altura, y como altura, la concentración de  $\text{CO}_2$  media entre los mismos. Con el resultado de esta sumatoria se obtiene un valor que, al multiplicarlo por el caudal total, la proporción de ppm y al dividirlo por el coeficiente de calentamiento lineal, se obtiene el volumen de gas producido. Luego, con este valor se obtiene la cantidad de moléculas producidas en esta experiencia. Como resultado final, se obtuvieron 34,965 ppm de  $\text{CO}_2$ . Es un valor que nos permitirá hallar la cantidad de moléculas de gas producidas.

Cálculo del volumen de CO<sub>2</sub> producido:

Caudal total =  $\xi$  = 400 ml/min

Coefficiente de calentamiento lineal =  $\beta$  = 10.8 K min<sup>-1</sup> = 10.8 °C min<sup>-1</sup>

Proporción en 1 ppm = 10<sup>-6</sup>

$$M = (\xi / \beta) \cdot 10^{-6} \cdot \sum (CO_2)_i \cdot \Delta T_i \text{ (ml)}$$

Donde,

(CO<sub>2</sub>)<sub>i</sub> = concentración de CO<sub>2</sub> medida en el punto i (ppm)

$\Delta T_i$  = intervalo de temperatura entre el punto i e i-1 (°C)

$$(\xi / \beta) \cdot 10^{-6} = (400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} / 10.8 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}) \cdot 10^{-6} = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ ml/°C}$$

Mediante el valor hallado mediante sumatoria de rectángulos es:

$$M = (\xi / \beta) \cdot 10^{-6} \cdot \sum (CO_2)_i \cdot \Delta T_i \rightarrow M = 3.426 \cdot 10^{-5} \cdot 34.965 \rightarrow M = 1.295 \text{ ml}$$

Cálculo de la masa de CO<sub>2</sub> producida: Para realizar este cálculo se tienen en cuenta los siguientes datos:

Volumen CO<sub>2</sub> = 1,295 ml

PM CO<sub>2</sub> = 44 g/mol

T gas (0°C) = 22,4 L

T gas (25°C) = 24,45 L

1 mol → 24,45 L

5,3 · 10<sup>-5</sup> mol → 0,001295 L

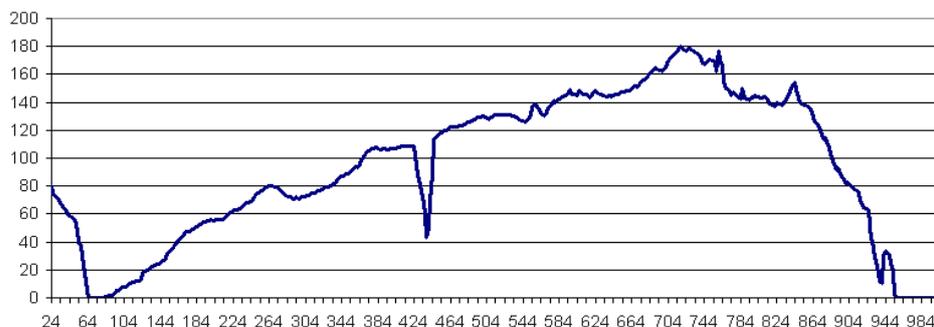
1 mol → 44g

→ 6.022 · 10<sup>23</sup> moléculas

5,3 · 10<sup>-5</sup> mol → 0,00233 g = **2,33 mg → 3.19 · 10<sup>19</sup> moléculas**

2.1. En fase gaseosa: Se propone estudiar la reacción de oxidación entre CH<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub> en fase gaseosa (en ausencia de oxígeno), lo que permitirá comparar el poder oxidante del O<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub> frente al CH<sub>4</sub>. Se tiene nuevamente en cuenta la relación estequiométrica entre los gases reactivos de 1:2, y tomando como temperatura máxima los 700°C. Esta experiencia tuvo una duración de 40 minutos. Se detectó una cantidad de CO<sub>2</sub> desde la temperatura inicial del horno (25°C), la cual llegó al valor 0 a los 63°C. Esta cantidad residual de CO<sub>2</sub> se debe producto del gas remanente en la columna de cuarzo, perteneciente a la proporción de CO<sub>2</sub> presente en aire ambiental del laboratorio. 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 combustión.*

*Formación de CO<sub>2</sub> durante la oxidación de CH<sub>4</sub> con SO<sub>2</sub>  
en fase gaseosa- Primera experiencia – 2.1.1.a*



T° = 63 °C → Concentración SO<sub>2</sub> = 0 ppm

T° = 1000°C → Concentración SO<sub>2</sub> = 0 ppm

Cálculo de la cantidad de CO<sub>2</sub> producida: Como resultado final, se obtuvieron 149.379 moléculas de CO<sub>2</sub>.

Cálculo del volumen de CO<sub>2</sub> producido: Mediante el valor hallado mediante sumatoria de rectángulos es:

$$M = (\xi/\beta) \cdot 10^{-6} \cdot \sum (CO_2)_i \cdot \Delta T_i \rightarrow M = 4.167 \cdot 10^{-5} \cdot 149.379 \rightarrow M = 6.224 \text{ ml}$$

Cálculo de la masa de CO<sub>2</sub> producida:

$$1 \text{ mol} \rightarrow 24,45 \text{ L}$$

$$2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow 0,006224 \text{ L}$$

$$1 \text{ mol} \rightarrow 44\text{g} \quad \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow 0,0112 \text{ g} = \underline{\underline{11,2 \text{ mg} \rightarrow 1.53 \cdot 10^{20} \text{ moléculas}}}$$

2.2. En fase gaseosa: Se propone estudiar la reacción de combustión entre CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> en fase gaseosa. Se comienza a temperatura ambiente y se concluye una vez alcanzados los 1000°C en el sitio de reacción. 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 CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub> en presencia de SO<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> y el mismo porcentaje en presencia de O<sub>2</sub> únicamente. De este modo, se podría averiguar de qué reactivo provienen los átomos de oxígeno pertenecientes al CO<sub>2</sub>, si provienen del SO<sub>2</sub> o el O<sub>2</sub> del medio.

La reacción es CH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. La relación entre caudales CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> es de 1:2.

*Planteos y discusión:* No se detectó producción de CO<sub>2</sub>.

2.3. Con Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Se estudió la interacción del CH<sub>4</sub> sobre el catalizador en estudio, durante el intervalo de temperaturas empleado en esta serie de experiencias, de 25 a 1000°C. Previamente, se hizo pasar N<sub>2</sub> dentro del equipo de experimentación, con el fin de evitar la reacción del CH<sub>4</sub> con el oxígeno atmosférico.

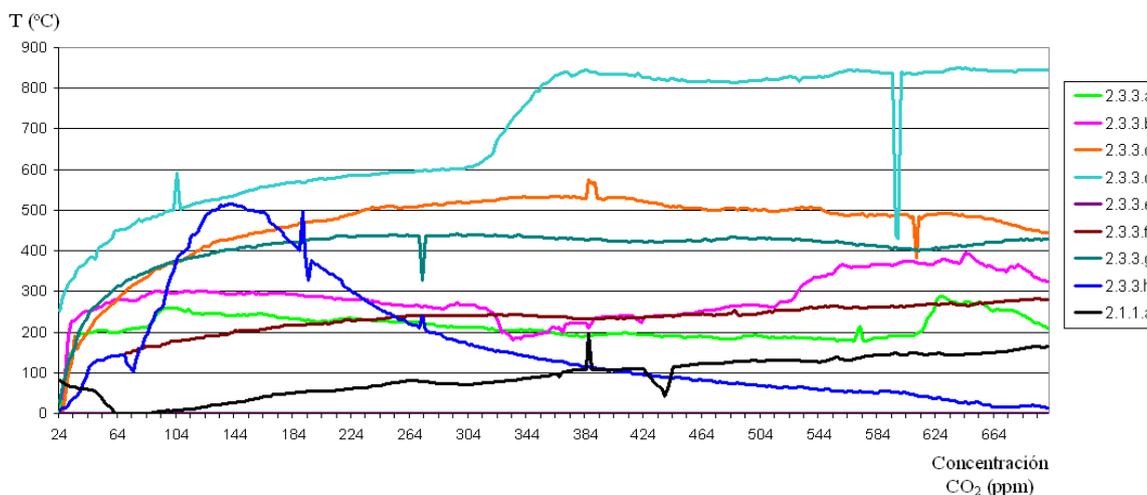
La reacción es CH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. La relación entre caudales CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> es de 1:2.

*Planteos y discusión:* No se detectó producción de CO<sub>2</sub>. Se repetirá la experiencia para corroborar los resultados obtenidos en la presente.

3. Con Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Se estudió la interacción del CH<sub>4</sub> con SO<sub>2</sub> sobre el catalizador en estudio durante el intervalo de temperaturas de 25 a 700°C. El objetivo es saber el origen de los O<sub>2</sub> del CO<sub>2</sub> que se forma como producto.

La reacción principal es CH<sub>4</sub> + 2SO<sub>2</sub> → 2S° + CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Se respeta la relación estequiométrica entre los gases reactivos, que es de 1:2.

*Comparación de la producción de CO<sub>2</sub> en la oxidación de CH<sub>4</sub> con O<sub>2</sub> en presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en fase gaseosa*



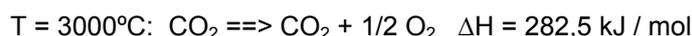
En la gráfica anterior se compara la producción de CO<sub>2</sub> mediante la oxidación de CH<sub>4</sub> con SO<sub>2</sub> en fase gaseosa y en presencia del catalizador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa lo siguiente:

- La producción del gas en estudio 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<sub>2</sub> 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.
- Por tal motivo, es necesario repetir esta serie de experiencias con el fin de conseguir reproducibilidad de los datos obtenidos.

*Planteos y discusión:* Al comenzar con la presente serie de experiencias, se había tomado como hipótesis que los gases reactivos, CH<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub>, reaccionarían a partir de una temperatura determinada formando CO<sub>2</sub> durante un período de temperatura determinado y luego de ese punto (el cual iba a ser determinado), la concentración de este producto iría disminuyendo hasta hacerse nula debido a la disminución de su estabilidad molecular respecto de la temperatura.

O de otro modo, el O<sub>2</sub> atmosférico oxidaría al CH<sub>4</sub> formando CO<sub>2</sub>, y una vez agotado este primer gas reactivo, la concentración de CO<sub>2</sub> también llegaría a ser nula. Debido a que los caudales de los gases que ingresan a la columna arrastran con el O<sub>2</sub> atmosférico que hay en el medio, fue necesario suministrarlo a través de un tubo de gas.

Muy por el contrario al comportamiento esperado, según la bibliografía consultada, el CO<sub>2</sub> comienza su desintegración mediante la reducción o pérdida de un átomo de oxígeno a los 3000 °C de temperatura, mediante la siguiente reacción:



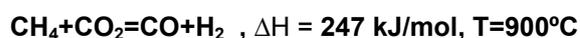
La reducción del dióxido de carbono a monóxido necesita un aporte de energía entorno a los 300 kJ/mol y temperaturas elevadas. Además, los productos tienden a recombinarse en el caso de no realizarse una separación inmediata. Al realizarse tres experiencias (dos de ellas completas) empleando como gases reactivos al CH<sub>4</sub> y al SO<sub>2</sub> sobre el lecho de reacción formado por el catalizador en estudio, se encuentra una *variación irregular en la producción de CO<sub>2</sub>, la cual no llega a ser nula durante un período de temperatura considerable* (superior, a nuestro criterio, a los 30°C de diferencia). Luego de analizar los datos obtenidos, se

entiende que a una temperatura determinada, la cual ronda entre los 70 y los 90 °C el aporte de energía es el necesario para oxidar el CH<sub>4</sub> con los átomos de oxígeno del SO<sub>2</sub> y formar CO<sub>2</sub>. La concentración de este producto aumenta hasta llegar a un valor pico que excede las 200 ppm y a una temperatura no menor a los 793 °K (520 °C).

Sin embargo, los datos recolectados son muy variables, por lo que se realizará una cuarta experiencia respetando las mismas condiciones para reducir el margen de error y poder obtener conclusiones más exactas.

| Experiencia | Concentración pico CO <sub>2</sub> (ppm) | Temperatura de concentración pico (°C) |
|-------------|--|--|
| 1           | 525                                      | 527                                    |
| 2           | 621                                      | 635                                    |
| 3           | 214                                      | 913                                    |

Durante el transcurso del proceso de reducción del metano y la simultánea producción de CO<sub>2</sub>, ocurren reacciones intermedias tales como la formación de monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso a partir del gas producto y del metano:



Puede que por este tipo de reacciones la concentración de CO<sub>2</sub> disminuye alrededor de los 900 °C de temperatura. El reactivo empleado para producir este gas, también compete como reactivo para la producción de CO. Otro factor que puede influenciar en las grandes variaciones en la concentración de CO<sub>2</sub> producida es la *adsorción del segundo gas reactivo sobre le lecho catalítico*. El Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el mejor catalizador para adsorber SO<sub>2</sub>, por lo que puede haber un porcentaje del mismo que es adsorbido formando SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>. Por lo tanto, puede haber una notable disminución de la concentración de este gas reactivo disponible para oxidar al metano, habiendo una caída en la producción de CO<sub>2</sub>. En este punto, hay que tener en cuenta que la eficiencia de adsorción del catalizador respecto al SO<sub>2</sub> es cercana al 100%, desde temperatura ambiente hasta los 750 °C.

Se sabe por estudios previos realizados por esta misma línea de investigación, *que luego de esta temperatura, un porcentaje de SO<sub>2</sub> comienza a desorberse, habiendo más disponibilidad del mismo para oxidar al metano. Su desorción es total al llegar a los 1000°C*, y puede que este sea uno de los motivos por el cual sigue habiendo producción de CO<sub>2</sub> a esta temperatura.

Por consiguiente, *si tanto los gases reactivos como el producto, son estables a 1000°C, y a su vez los primeros están disponibles para llevar a cabo la reacción principal en estudio (oxidación del CH<sub>4</sub> con SO<sub>2</sub> para formar CO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*, teniendo en cuenta que es una reacción que requiere de un gran aporte de energía, la misma *seguirá ocurriendo hasta que una de estas condiciones decaiga*. Por ejemplo, como se mencionó anteriormente, a los 3000°C el CO<sub>2</sub> se reduce a CO e H<sub>2</sub>.

#### Estudio de la producción de CO<sub>2</sub> por oxidación de CH<sub>4</sub> en presencia de SO<sub>2</sub> mediante el aumento “escalonado” de la temperatura

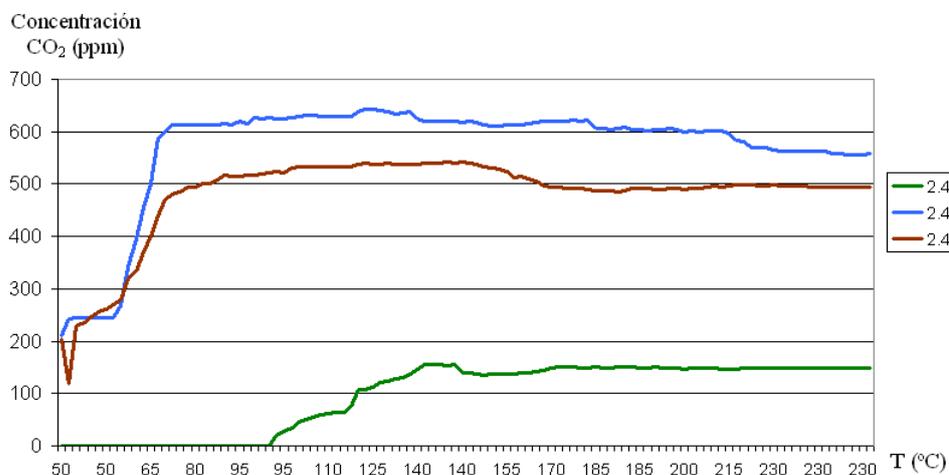
En etapas anteriores del presente trabajo, se detectó una tendencia a aumentar el CO<sub>2</sub> producido en la oxidación de CH<sub>4</sub> en presencia de SO<sub>2</sub> sobre el catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el intervalo de temperatura de los 50 a los 200 °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.

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<sub>2</sub> durante 7 minutos. Con los valores obtenidos, se confeccionaron gráficas y tablas, que se describen a continuación.

En una primera experiencia, la generación de CO<sub>2</sub> comienza a los 95 °C, asciende en forma irregular hasta llegar a una concentración pico a los 140 °C, con 156 ppm. La curva se estabiliza luego de los 170 °C, oscilando entre los 147 y 152 ppm. En forma simultánea, hay emisión de SO<sub>2</sub> desde el comienzo de la experiencia, desde 0,1 ppm a los 50 °C hasta llegar a un valor máximo de 2,6 ppm. Al parecer, cuando hay una

menor producción de CO<sub>2</sub> hay cierta proporción de SO<sub>2</sub> que se emite, la cual no reaccionó en el sustrato catalítico.

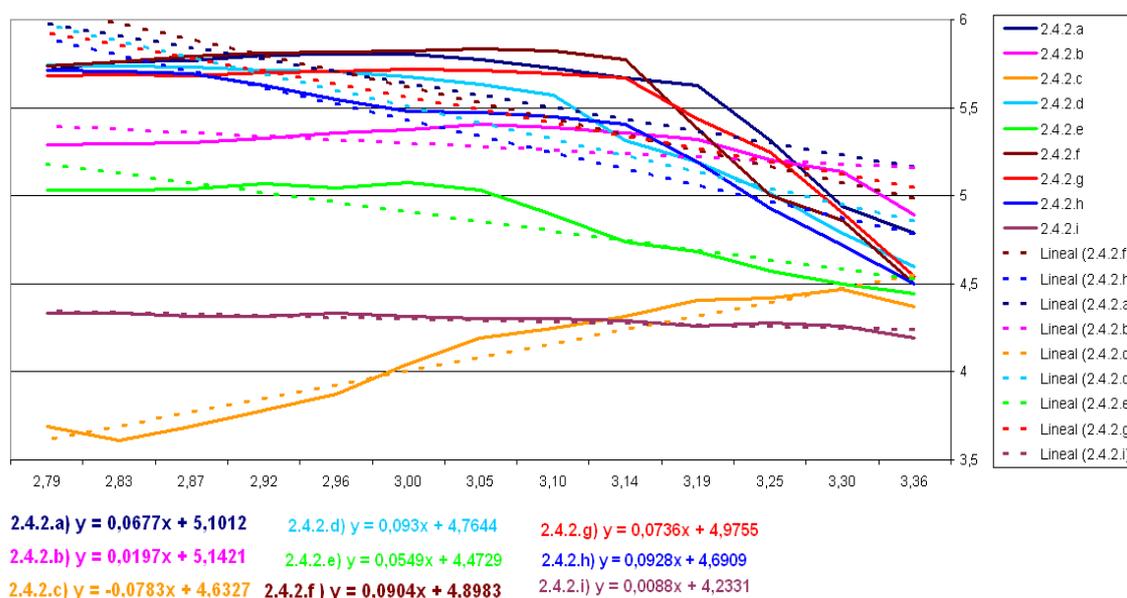
*Generación de CO<sub>2</sub> durante la oxidación de CH<sub>4</sub> con SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
Aumento escalonado de Temperatura- 2.4.1.a, 2.4.1.b y 2.4.1.c*



Se comparan las tres experiencias en las que se aumentó la temperatura de 50 a 230 °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.

Cálculo de las energías de adsorción de las moléculas de SO<sub>2</sub> sobre el sustrato Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: En primera instancia, se calcularon las líneas de tendencia de cada gráfica:

*ln CO<sub>2</sub> vs. 1/T - 2.4.2.a, b, c, d, e, f, g, h e i - líneas de tendencia*

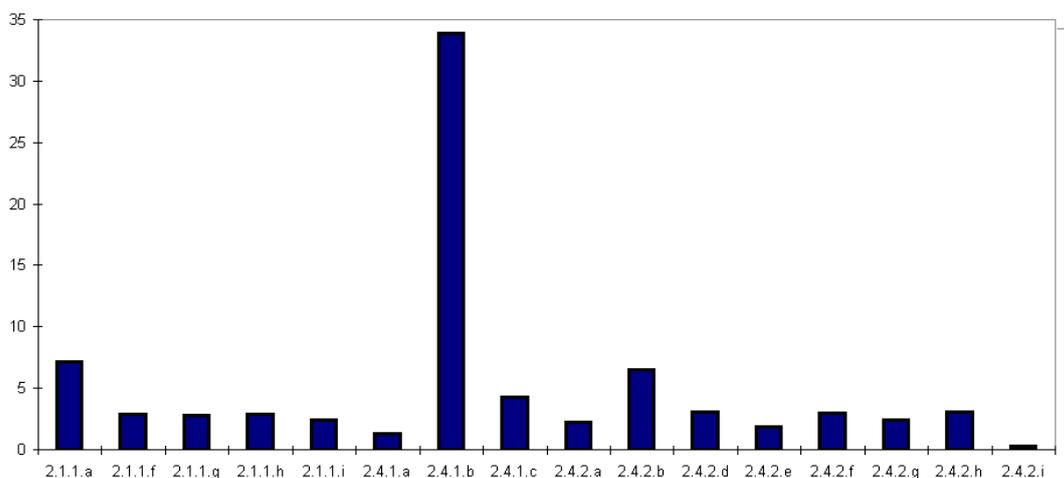


Luego, se realizó una tabla con los valores de ΔE calculados:

| Experiencia | $\Delta E. (-10^{-25}) \text{ cal}$ |
|-------------|-------------------------------------|
| 2.1.1.a     | 7,1565                              |
| 2.1.1.f     | 2,8375                              |
| 2.1.1.g     | 2,7682                              |
| 2.1.1.h     | 2,8639                              |
| 2.1.1.i     | 2,4581                              |
| 2.4.1.a     | 1,2766                              |
| 2.4.1.b     | 33,885                              |
| 2.4.1.c     | 4,2563                              |
| 2.4.2.a     | 2,2337                              |
| 2.4.2.b     | 6,4999                              |
| 2.4.2.d     | 3,0685                              |
| 2.4.2.e     | 1,8114                              |
| 2.4.2.f     | 2,983                               |
| 2.4.2.g     | 2,429                               |
| 2.4.2.h     | 3,062                               |
| 2.4.2.i     | 0,2903                              |

Por último, se construyó una tabla comparativa de estas energías de activación:

Comparación de las  $\Delta E$  de cada experiencia 2.2.1, 2.4.1 y 2.4.2:



**Conclusiones generales:** Las experiencias realizadas en la serie 2.4.2 consistieron en la formación de  $\text{CH}_4$  con  $\text{SO}_2$  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:

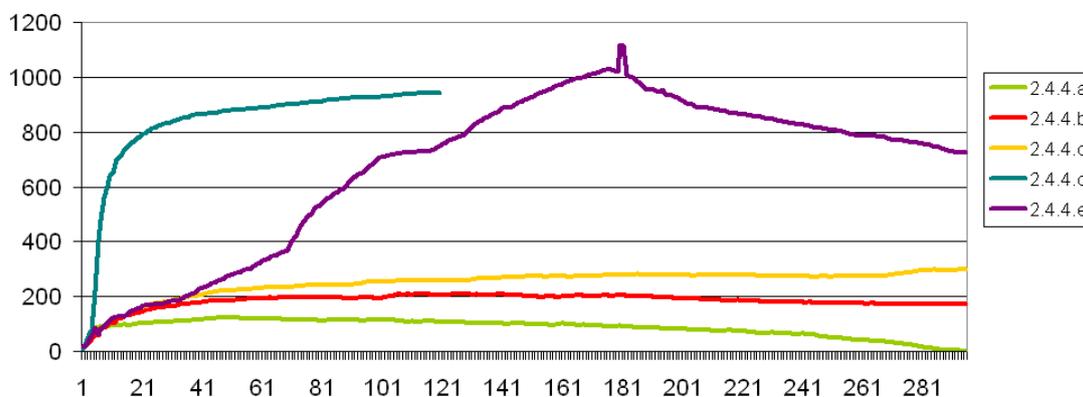
1. Irregularidades en la superficie del sustrato: tanto las dos capas de lana de cuarzo como la capa de catalizador deben estar distribuidos en forma homogénea, para evitar el desvío de los gases reactivos a través de grietas o zonas de menor espesor del lecho.

- Irregularidades en la medición del equipo detector de CO<sub>2</sub>: 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 CO<sub>2</sub> emitido por un tubo que contenga este reactivo, con una concentración previamente conocida.

Limpieza de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> ambiental del equipo: 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 CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> ambiental en el equipo. En las mismas, previamente se limpió el equipo con N<sub>2</sub> con el fin de eliminarlos. Por este motivo, en una nueva serie de experiencias se suministra CH<sub>4</sub> en concentración de 10 ppm diluida en N<sub>2</sub>, 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 CH<sub>4</sub> con el fin de verificar la precisión de las mediciones de CO<sub>2</sub> producido. Las experiencias se dividen en 3 grupos, en donde se emplea una muestra de catalizador para cada uno. El protocolo para cada grupo es el siguiente:

- En una primera etapa, se suministra este gas y se mide la salida de CO<sub>2</sub> durante el intervalo mencionado, o hasta que no se emita más CO<sub>2</sub>.
- Al día siguiente se repite el procedimiento para verificar la posible intrusión de gases ambientales en el equipo.
- Al día siguiente se repite el procedimiento para verificar nuevamente una posible intrusión de gases.
- Al día siguiente vuelve a repetir el procedimiento.
- Luego con los valores obtenidos, se confeccionaron gráficas y tablas de concentración de CO<sub>2</sub> emitido respecto de los valores de temperatura.

2.4.4.a, b, c, d y e - Estudio de la generación de CO<sub>2</sub> atmosférico y por oxidación de CH<sub>4</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Conclusiones generales: Hay salida de CO<sub>2</sub> desde el comienzo. En la primera experiencia, la detección CO<sub>2</sub> llegó a cero. Sin embargo, en la siguiente no se logró este comportamiento. Además reobserva que la producción de CO<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub>. Si se siguen obteniendo divergencias en las curvas de CO<sub>2</sub> se enviará a reparar la columna de cuarzo. Avalan estas hipótesis el hecho de que, en experiencias anteriores, donde se emplearon los gases reactivos CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>, no se obtuvo producción de CO<sub>2</sub> hasta altas temperaturas (el detector de CO<sub>2</sub> se mantuvo en cero).
- Otra hipótesis que se presenta, al ver que luego de llevar a cabo sucesivas experiencias sobre una misma muestra de catalizador se observó que la cantidad de CO<sub>2</sub> medida a la salida del equipo se incrementaba, es que se encuentra cierta cantidad de CO<sub>2</sub> gas adsorbido sobre el sustrato.

Otras características que avalan estos resultados son las dimensiones de las moléculas de SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La primera molécula tiene un volumen de  $2,380.10^{-18} \text{ cm}^3$  y la segunda,  $1,636.10^{-18} \text{ cm}^3$ . Por otra parte, el volumen promedio de los poros del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es entre  $4,5.10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ , por lo cual ambas moléculas pueden ser retenidas físicamente dentro de los mismos.

### Cálculos mecanocuánticos

#### Estudio teórico de la adsorción de una molécula de O<sub>2</sub> sobre el sustrato de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la primera serie de trabajos de cálculo en los que se estudia la adsorción de una molécula de O<sub>2</sub> sobre una celda 1x1 de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001), se buscaron geometrías moleculares iniciales con diferentes orientaciones. El objetivo principal fue hallar los sitios más activos para llevar a cabo la retención en estudio. En las siguientes series de trabajos de cálculo para este sistema, se realizó teniendo en cuenta la orientación horizontal y vertical del adsorbato sobre el sustrato, al comienzo de los cálculos. En base a los resultados obtenidos, se realizan las siguientes series de trabajos de cálculo, las cuales se dividen en dos grupos generales:

1. Adsorción de una molécula de O<sub>2</sub> en posición vertical: se posicionó sobre diferentes sitios de adsorción.
2. Adsorción de una molécula de O<sub>2</sub> en posición horizontal: la molécula fue ubicada sobre un mismo probable sitio de adsorción, teniendo en cuenta las coordenadas de los átomos de O de la superficie, de modo que la molécula tenga una configuración geométrica similar a la estructura de estos átomos en el sustrato. Dentro de este grupo, se realiza el estudio de tres grupos de diferentes configuraciones geométricas, dependientes de la distancia entre ambos átomos del adsorbato (adsorción molecular o disociativa):
  - Adsorción molecular: el adsorbato tiene una distancia entre átomos de 1.20 Å. Se realizaron trabajos de cálculo con configuraciones geométricas similares las que se obtienen en la segunda capa de la superficie.
  - Adsorción disociativa: en base a las configuraciones estudiadas en la adsorción molecular, se aumentó la distancia entre átomos.

Detalles computacionales: características de la celda y del sustrato: Las dimensiones de la celda son las siguientes: base romboide 1x1 con vista (0001, plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de dimensiones 4.954 x 4.009 Å, compuesta por cuatro cuadrantes de 4.954 x 4.954 Å. Su altura en el eje z es de 20 Å.

#### Nombre del directorio de cálculo: **Cr2O3-O2-1x1-h-6:**

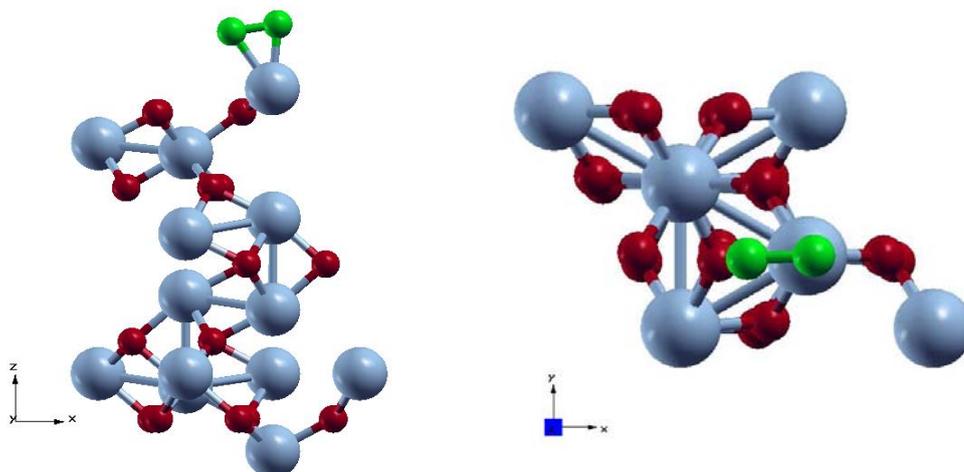
Energía final = - 2,803 eV

Geometría molecular:

*Distancia* enlace Cr<sub>s</sub>-O<sub>1</sub>= 2.029 Å

*Distancia* enlace O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>= 1.326 Å

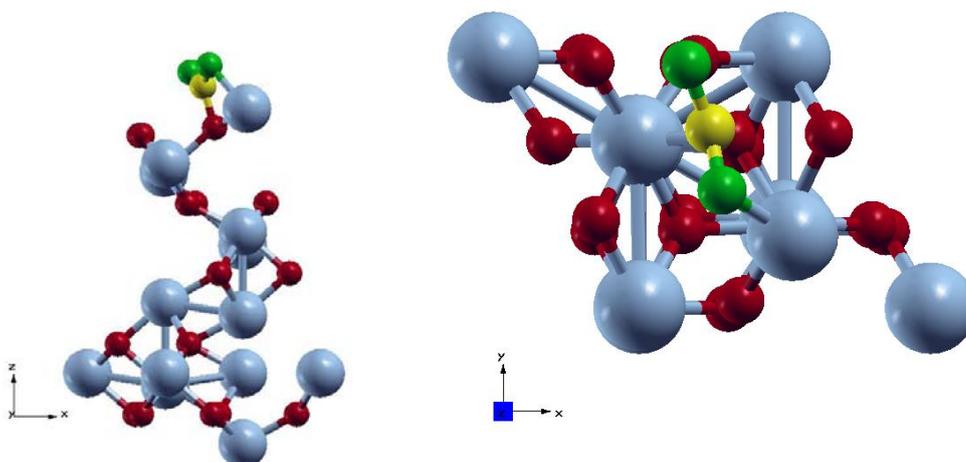
*Distancia* enlace Cr<sub>s</sub>-O<sub>2</sub>= 1.889 Å



Estudio teórico de la adsorción de una molécula de CO<sub>2</sub> sobre el sustrato de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la presente serie de trabajos de cálculo, se realizó el estudio de la adsorción de una molécula de CO<sub>2</sub> sobre el sustrato de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se prepararon 9 configuraciones geométricas diferentes, y se observaron las energías de retención de estos sistemas. Luego, estos resultados se compararon con las energías de retención del SO<sub>2</sub> y del O<sub>2</sub> sobre el mismo sustrato.

Nombre del directorio de cálculo: **Cr2O3-CO2-1x1-7:**



Energía final = **-5,356 eV**

Geometría molecular:

*Distancia enlace O<sub>1</sub>-C* = 1.247 Å

*Distancia enlace C-O<sub>2</sub>* = 1.263 Å

*Distancia enlace C-O<sub>sup</sub>* = 1.392 Å

*Distancia enlace O<sub>2</sub>-Cr<sub>sup</sub>* = 1.990 Å

*Discusión de resultados:* Hay observaciones experimentales que avalan estos resultados comparados. En las mismas, se hizo circular CH<sub>4</sub> sobre el sustrato, con el fin de determinar la cantidad de O<sub>2</sub> atmosférico presente en el lecho que reacciona con el gas suministrado, junto con la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en el mismo medio. Luego de llevar a cabo sucesivas experiencias sobre una misma muestra de catalizador, se observó que la cantidad de CO<sub>2</sub> medida a la salida del equipo se incrementaba, por lo que cabe esperar la presencia de este gas adsorbido sobre el sustrato.

Otras características que avalan estos resultados son las dimensiones de las moléculas de SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La primera molécula tiene un volumen de  $2,380 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$  y la segunda,  $1,636 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ . Por otra parte, el volumen promedio de los poros del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es entre  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ , por lo cual ambas moléculas pueden ser retenidas físicamente dentro de los mismos.

### **Presentaciones del proyecto en reuniones científicas**

Este proyecto se presentará en las siguientes reuniones científicas:

- 97° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina, del 25 al 28 de septiembre de 2012, Villa Carlos Paz, Córdoba. *Abstract* aprobado. Expondrá la Ing. Sabrina Hernández.
- XXIX Congreso Argentino de Química, del 3 al 5 de octubre de 2012, Mar del Plata, Buenos Aires. *Abstract* aprobado. Expondrá el Lic. Oscar Caráttoli.

### **Actividades programadas para el período septiembre 2012 – febrero 2013 inclusive**

Durante este período, se continuará trabajando a distintos flujos de gases y masa de catalizador, completándose el estudio cinético para las nuevas condiciones experimentales. Se seguirá avanzando en los estudios teóricos de retención de SO<sub>2</sub> sobre el catalizador.

Se elaborará el informe final del proyecto 2010-2013 y el nuevo proyecto 2013-2016, continuación del presente.

### **Bibliografía**

- 1) Arutyunov, V. S., Basevich, V. Y., Vedenev, 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 SO<sub>2</sub> adsorption on metal surfaces*, Matter 9, J. Phys., Condens, pp. 1647-1670, 1997.
- 4) Hunter y Wright. *Conversión de SO<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub> + 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 SH<sub>2</sub> and/or SO<sub>2</sub> 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, 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 H<sub>2</sub>O on the (001) plane of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 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 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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.