

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO₂ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃ EN PRESENCIA DE CH₄ A ALTAS TEMPERATURAS

Sabrina N. Hernández Guiance^{1,2}, Eduardo E. Mola^{1,2}, Víctor. A. Ranea¹, Isabel Irurzun¹

¹ CCT-La Plata, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Diag. 113 y 64, Sucursal 4, C.C. 16, 1900, La Plata, Argentina.

² Facultad de Química e Ingeniería "Fray Rogelio Bacon", Universidad Católica Argentina. Crespo 1650, 2000, Rosario, Argentina.
rosse_1986@hotmail.com

PALABRAS CLAVE: Quimisorción, pseudopotencial, DFT

El presente trabajo estudia la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ y/u O₂ a altas temperaturas. En la primera etapa, se caracterizaron óxidos de metales de transición, con el objeto de hallar las condiciones aptas para lograr la mayor eficiencia en cada uno, mediante la adsorción del SO₂. El Cr₂O₃/Al₂O₃ resultó ser el mejor adsorbente de SO₂ entre los estudiados, el cual oxida, mediante este compuesto y en presencia de O₂, el gas CH₄ para obtener CO₂. En la tercera se estudió la influencia del O₂, y sus modificaciones en la reacción entre SO₂ y CH₄. La información obtenida por métodos experimentales se comparó con cálculos teóricos, basados en DFT (*Density Functional Theory*).

Para la fase experimental, los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de Rayos X, XPS y BET, determinándose su estructura cristalina, composición, superficie específica y volumen de poros. Luego se realizaron espectros de adsorción y desorción programada del SO₂ con O₂ y/u CH₄ con el propósito de determinar energías de activación de la reacción. Se experimentó con diferentes masas de catalizador y caudales de los gases, se estudió la influencia del oxígeno, y la regeneración del catalizador. La información experimental se combinó con cálculos teóricos, basados en DFT, con el propósito de determinar los sitios preferenciales de adsorción del SO₂. Se empleó una supercelda hexagonal cuyas constantes de redes son: a = b = 4,954 y c = 20 Å. Luego, se calcularon las geometrías óptimas y las frecuencias vibracionales.

Se realizó una estimación de la barrera de energía para la desorción de SO₂ Cr₂O₃ policristalino mediante la ecuación de Polanyi-Wigner. El valor calculado de E_b = - 3,12 eV. Luego, en base a los estudios BET realizados sobre el Cr₂O₃, su superficie específica es 150 m²/g. Además, los parámetros de red superficiales son a = b = 4.954 Å [1]. El área calculada para esta superficie romboidal es 24.54 Å. Este valor es algo mayor que el obtenido experimentalmente (19.58 Å).

a)- Adsorción O₂ molecular -E_{ads} = -0.4364 eV. b)- Adsorción O₂ disociativo -E_{ads} = -0.4236 eV. c)- Adsorción de CO₂ - E_{ads} = -0.812 eV. d)- Adsorción de CO - E_{ads} = -2.331 eV. e)- Adsorción de SO₂ - E_{ads} = -0.812 eV. f)- Adsorción de CH₄ - E_{ads} = -0.047 eV. g)- Adsorción de CH₄ disociativo - E_{ads} = 0.496 eV h)- Adsorción de CH₄ sobre O₂ adsorbido previamente -E_{ads} = -0.6497 eV

Se observa que a una temperatura determinada, la cual ronda entre los 343 y los 363 K, el aporte de energía es el necesario para oxidar el CH₄ con los átomos de oxígeno del SO₂ y formar CO₂. 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. Al hacer pasar 250 ml/min de O₂ previo a las experiencias de retención, la capacidad de retención de SO₂ disminuye hasta volverse nula. El pasaje de O₂ previo a las disminuye significativamente la retención de SO₂. Mediante cálculos teóricos se verifica que el O₂ ocupa los espacios disponibles en la superficie.

