

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LAS REACCIONES ENTRE CH₄, SO₂ Y O₂ SOBRE CR₂O₃/AL₂O₃

Isabel Irurzun, Sabrina Hernández, Josefina Dotti Felcaro, Daniel Coria

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Facultad de Ciencias Exactas. UNLP-CCT-La Plata CONICET. Diag. 113 y 64 (1900) La Plata.
e-mail: i_irurzun@hotmail.com

En el presente trabajo experimental se determinaron las energías de activación de las reacciones entre CH₄, SO₂ y O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃. Para nuestro conocimiento, no hay antecedentes de en la determinación de estos parámetros. También se presentan cálculos DFT, proporcionando información de fundamental importancia para determinar las leyes de velocidad de estas reacciones y entender su comportamiento cinético.

1. Introducción

Las superficies de óxidos metálicos son de gran interés en la ciencia del medio ambiente como catalizadores para eliminar las moléculas nocivas (como el SO₂, NH₃, CO y NO_x) procedentes del aire contaminado. El SO₂ es una de las sustancias emitidas a la atmósfera a partir de fuentes naturales y humanas que se puede convertir en lluvia ácida. El Cr₂O₃ es el óxido con la mayor capacidad para adsorber SO₂ a altas temperaturas. Los cálculos teóricos basados en la teoría Funcional de la Densidad (DFT) muestra que la adsorción de SO₂ implica la formación de especies sulfito, mientras que la energía de desorción se calcula mediante desorción a temperatura programada (TPD) experimentos es 3.12eV.

En la combustión de combustibles fósiles, la reducción de SO₂ se produce por reacción con CH₄, mientras que el último se oxida a CO₂ por O₂.

En el presente trabajo nos acercamos al estudio de este sistema mediante la determinación de las energías de activación de las reacciones entre estos gases, bajo condiciones estequiométricas, con y sin Cr₂O₃/Al₂O₃ como catalizador.

Las reacciones estudiadas son:

- (1) CH₄ + 2SO₂ -> 2S° + CO₂ + 2H₂O
- (2) 2O₂ + CH₄ -> CO₂ + 2H₂O
- (3) SO₂ + CH₄ + O₂ -> S° + CO₂ + 2H₂O

Utilizando el programa de simulación VASP, que involucra la teoría DFT, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr₂O₃ en dirección (0001). Todos los trabajos se llevaron a cabo dentro de una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å. Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

La siguiente tabla muestra los resultados de los cálculos teóricos de energía de adsorción para cada sistema.

	E_a (eV) de las conformaciones geométricas más estables
SO ₂ SOBRE CR ₂ O ₃	-3.09
CH ₄ SOBRE CR ₂ O ₃	-0,0159
O ₂ MOLECULAR SOBRE CR ₂ O ₃	-0,478
OXIGENO DISOCIATIVO SOBRE CR ₂ O ₃	-0.474

2. Experimental

El dispositivo experimental se muestra en la figura 1. El reactor de lecho fijo y flujo continuo se compone de una columna de cuarzo de 0: 6 cm de diámetro y 110 cm de longitud colocado en horno de temperatura regulable. La columna se estrecha en el medio para apoyar el catalizador entre dos capas de lana de vidrio. Por lo tanto, los gases se calientan antes de la reacción. Los mismos se introducen en el reactor con una concentración de 10 ppm en N₂. A la salida del reactor, se miden las concentraciones de salida de SO₂ y CO₂.

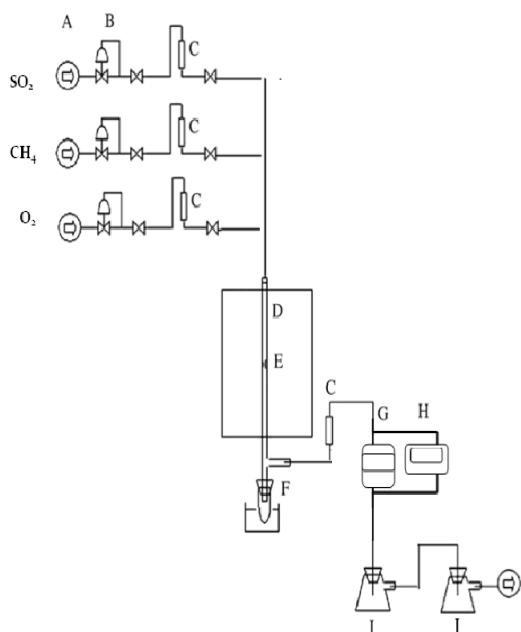


Figura 1: Montaje experimental utilizado en el presente trabajo.

(A) Proveedores de gas (B) Válvulas de seguridad (C) Rotámetro (D) Horno eléctrico (E) Reactor (F) Trampa de azufre (G) Detector de SO₂ (H) Detector de CO₂ (I) Burbujeador con agua destilada (J) Burbujeador con NaOH

Las muestras de catalizador se caracterizaron previamente mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Absorción Atómica (XPS), determinación de Superficie Específica BET y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.

3. Resultados

Las reacciones (1) - (3) fueron estudiadas con y sin $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador. La reacción de la ecuación (2) no se produce sin catalizador. A medida que aumenta la temperatura, la cantidad de CO_2 producido por reacción crece hasta un valor constante. La Fig 2 muestra las curvas de producción de CO_2 en función de la temperatura. Las energías de activación de estas reacciones fueron determinadas asumiendo una dependencia de Arrhenius para la constante de velocidad de reacción con la temperatura. Los experimentos se realizaron a velocidad de flujo constante y bajo condiciones estequiométricas.

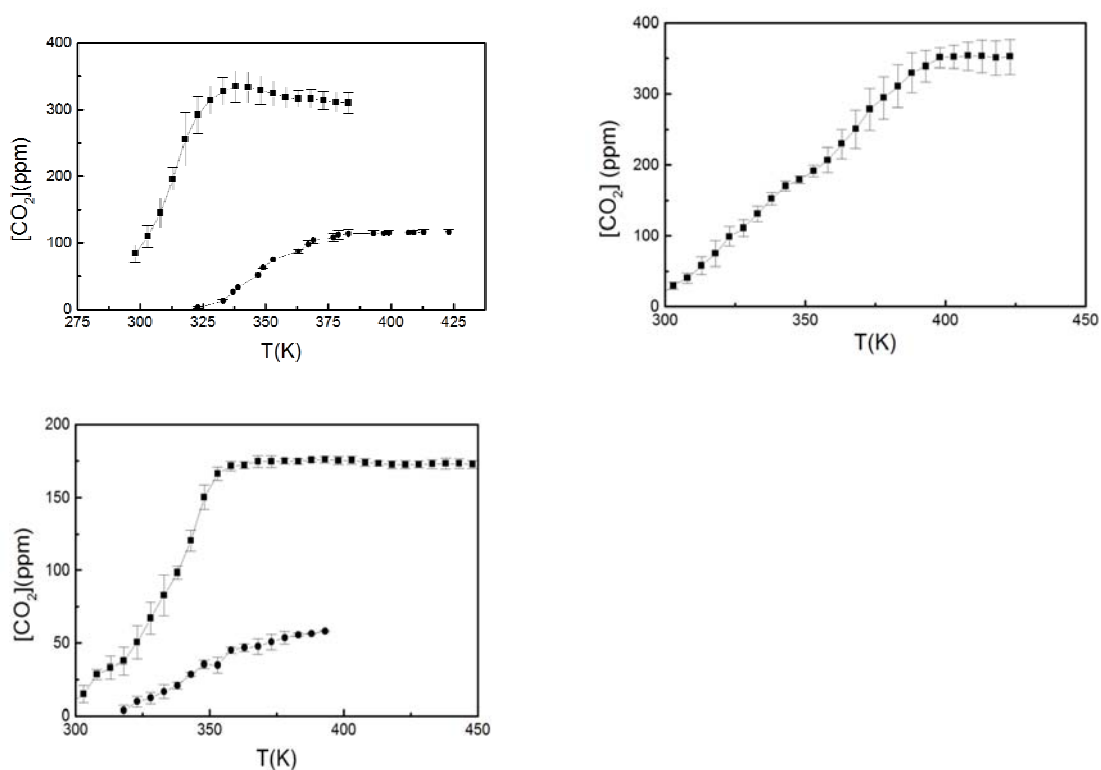


Figura 2: Producción de CO_2 durante las reacciones de SO_2 , CH_4 y O_2 en función de la temperatura, sin y con $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Según el orden de lectura: $\text{SO}_2 + \text{CH}_4$ (Ec.1), $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (Ec. 2), $\text{SO}_2 + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ (Ec. 3).

Reaction	Catalyst mass (gr)	E_i (eV)	Temperature range (K)
$CH_4 + 2SO_2 \rightarrow 2S^0 + CO_2 + 2H_2O$	0	1.0 ± 0.1	313 – 333
$CH_4 + 2SO_2 \rightarrow 2S^0 + CO_2 + 2H_2O$	0.1	0.43 ± 0.02	298 – 319
$2O_2 + CH_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	0	No reaction	298 – 1273
$2O_2 + CH_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	0.1	0.57 ± 0.06	298 – 319
$SO_2 + CH_4 + O_2 \rightarrow S^0 + CO_2 + 2H_2O$	0	1.1 ± 0.1	323 – 354
$SO_2 + CH_4 + O_2 \rightarrow S^0 + CO_2 + 2H_2O$	0.1	0.31 ± 0.04	308 – 338

La quimisorción molecular de SO_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3 se estudió en un trabajo previo en el marco DFT + U, que muestra la formación de especies de sulfito involucrando a los átomos de oxígeno de superficie. El átomo de azufre se une a un átomo de oxígeno en la superficie, mientras que los átomos de oxígeno SO_2 se unen a átomos de cromo. Estudios teóricos DFT preliminares también indicaron que la adsorción de SO_2 y CH_4 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3 se ve favorecida por el oxígeno atómico coadsorbido.

La adsorción de CH_4 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3 se ve favorecida por el SO_2 co-adsorbido, explicando la actividad catalítica para la reacción (1)

Se realizaron estudios de espectroscopia FT-IR de las muestras de catalizadores usados. Se identifican especies CH_x ($x = 1, 2, 3$) y OH quimisorbidas en la superficie, así como enlaces S-O y C = C.

Referencias

- 1) I. Coria, S. Medina, I.R. Ramos, A.G. Ruiz, *Energeia* 1 (2003) 49.
- 2) V.A. Ranea, S.N. Hernandez, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola, *Surf. Sci.* 605 (2011) 489-493.
- 3) S. N. Hernandez Guance, I. D. Coria, I. M. Irurzun, E. E. Mola, *Chemical Physics Letters* **660** 123-126 (2016).
- 4) S. N. Hernández Guance. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, (2016).