

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

Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr₂O₃/Al₂O₃ en la reducción de emisión de SO₂ a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas. Avances 2013

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 Cr₂O₃/Al₂O₃ en la reducción de emisión de SO₂ a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas : avances 2013 [en línea]. *Energeia*, 10(10), 2012. Disponible en:
<http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/repositorio/revistas/estudio-factibilidad-planta-piloto.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 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 Cr₂O₃/Al₂O₃ en la reducción de emisión de SO₂ a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas. Avances 2013.

Director: Ignacio Daniel Coria

Investigadores: Oscar Caratolli, Sabrina Hernández, Diana Hamann

Becarios: Yair Malik, Mauricio Beber Krenz, Eliana Lette, Alejandro Parisi, Mahiví Vázquez, Melisa Castellarín, Emanuel Ayala, Micaela Avendaño, Lara Cantarini, Fernanda Avigliano, Juliana Galliano, Mariel Maurutto, Eilén Lucero, Agostina Censi, Julieta González.

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 Dr. 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 S⁰ y la posible competencia con SO₂ experimentalmente y por cálculos teóricos. 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, dióxido de azufre, teoría funcional de la densidad, método de ondas planas, adsorbato, sustrato.

1-Objetivos:

La emisión de dióxido de azufre por chimeneas industriales constituye una de las principales problemáticas ambientales, con las consecuencias ya conocidas de problemas para la salud de la población y efectos nocivos como la lluvia ácida.

El proyecto consiste en desarrollar un proceso catalítico de reducción de SO₂ que reúna las siguientes características:

Eficiente.

Económico.

No genere subproductos.

En las chimeneas industriales, la reducción del SO₂ ocurre por reacción con CH₄, a la vez que este último es oxidado a CO₂ por el O₂. Por este motivo, ambos se emplean como reactivos. Esta conversión es de gran importancia a nivel ambiental debido a que cada molécula de CH₄ contamina como si se emitieran 21

moléculas de CO₂ a la atmósfera. Por lo tanto, al emitir CO₂ 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 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. Su uso se justifica además por su resistencia térmica, mecánica y su posibilidad de regeneración.

Dicha adsorción es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos, acompañado de un proceso de óxido-reducción del ión metálico. Apoya este mecanismo el hecho de que la cantidad de SO₂ adsorbido disminuye con el incremento de la temperatura (a partir de los 650°C).

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 O₂, y sus modificaciones en la reacción entre SO₂ y CH₄.

En esta última etapa, los objetivos fueron 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 O₂ y CO₂ sobre el mismo sustrato, y el estudio de la cinética de la reacción entre CH₄, SO₂ y el O₂ por medio del 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 y sulfato sobre la superficie del soporte.
- Estudiar la reducción del SO₂ con CH₄ 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.
- Determinar sitios preferenciales de adsorción de S⁰ y la posible competencia con SO₂ experimentalmente y por cálculos teóricos.

2-Materiales y métodos utilizados:

2.1.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. Paso siguiente, fueron sometidos 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 SO₂ con el propósito de determinar energías de activación en la desorción.

Se experimentó con diferentes masas de catalizador y caudales de los gases, y se estudió la influencia del oxígeno, y la regeneración del catalizador.

2.2.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 SO₂.

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-O₃-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 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.

3-Resultados experimentales:

3-1- Eficiencia de adsorción del Catalizador:

Tabla 1 - Experiencias planta piloto

Tipo de experiencia	Tiempo (hs)	Temperatura (°C)	Masa Cr ₂ O ₃ (gr)	Caudales de reactivos(ml/min)				RESULTADOS		
				SO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	Masa de SO ₂ adsorbida (mg)	Masa de SO ₂ no adsorbida (mg)	% SO ₂ retenido
RA	9	650	0,01	250	-	-	-	0	3,857	0
A*	3	650	0,01	250	-	-	-	0,129	1,157	10
A***	3,5	650	0,01	250	-	-	-	0,278	0,579	32
RA	5,5	650	0,025	250	-	-	-	0,686	1,028	40
RA	10,5	650	0,025	250	-	-	-	1,714	2,571	40
A	8	650	0,05	250	-	-	-	3,325	0,103	97
RA	11,5	650	0,05	250	-	-	-	5,142	0	100
RA	12,25	650	0,05	250	-	-	-	4,525	0,615	88
A	10	650	0,05	100	100	50	-	1,59	0,124	92,8
RA	12,5	650	0,05	100	100	50	-	1,975	0,168	92,2
D	12	750	0,05	-	-	-	250	5,852	1,071	81,7
A	24	650	0,1	100	100	50	-	4,05	0,235	94,5
D	12	750	0,1	-	-	-	250	4,05	0,204	95
A	24	650	0,1	100	100	50	-	3,085	1,028	75
D	12	750	0,1	-	-	-	250	3,085	0,115	96,3
A	12	650	0,1	100	100	50	-	3,6	0,514	87,5
D	12	750	0,1	-	-	-	250	6,57	0,026	99,6

Referencias:

A: ADSORCION

D: DESORCION

RA: READSORCION

Tratamientos previos a la experiencia:

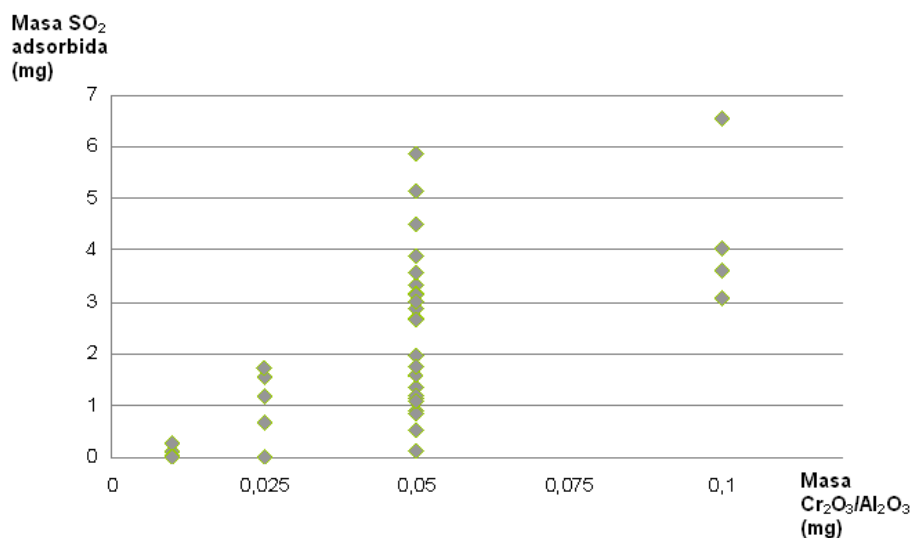
* Se hace pasar O₂ durante 5 hs. con caudal de 50 ml/min.

** Se hace pasar O₂ durante 2,5 horas, con caudal de 100 ml/min.

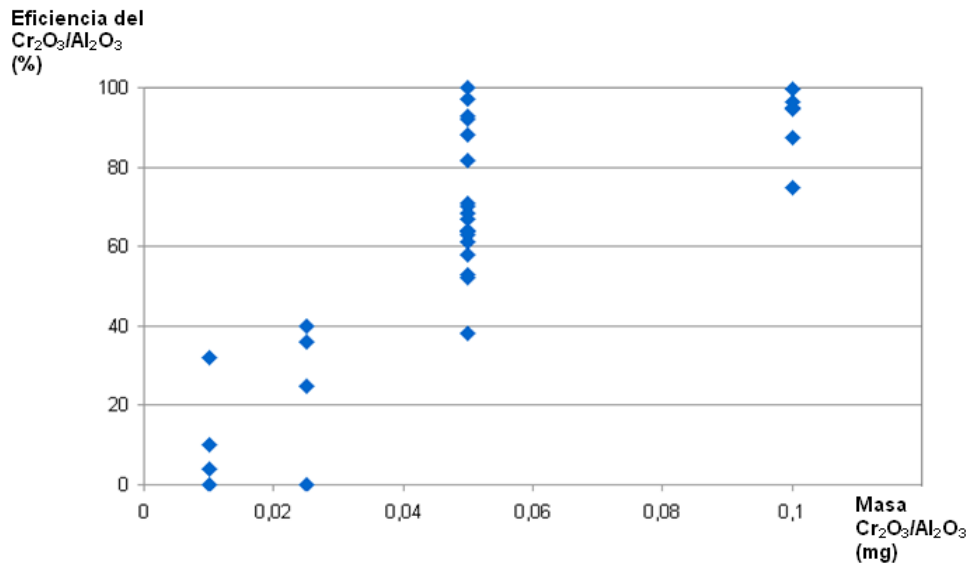
*** Previo a la experiencia, se hace pasar O₂ durante 1,25 horas, con caudal de 200 ml/min.

**** Se hace pasar O₂ durante 1,25 horas, con caudal de 250 ml/min.

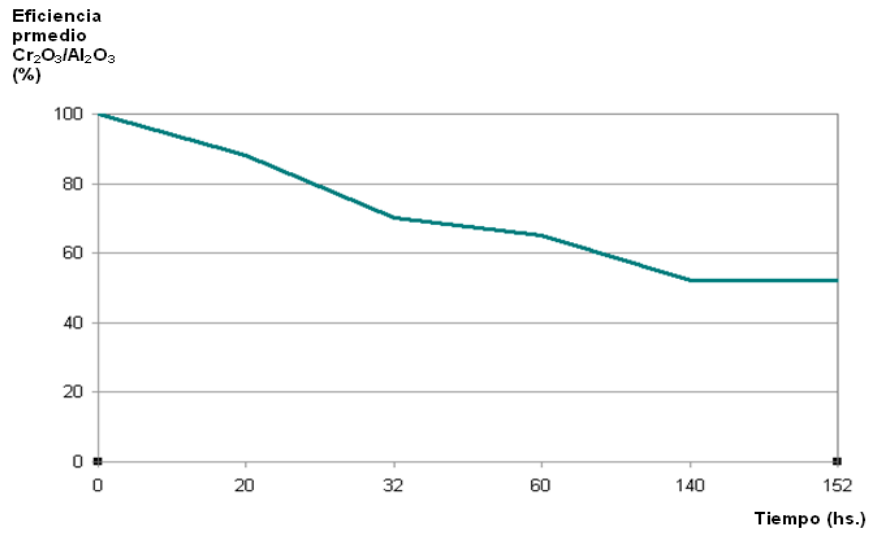
Gráfica 1 - Dependencia de la masa de SO₂ retenida en función de la masa de Cr₂O₃/Al₂O₃ empleada



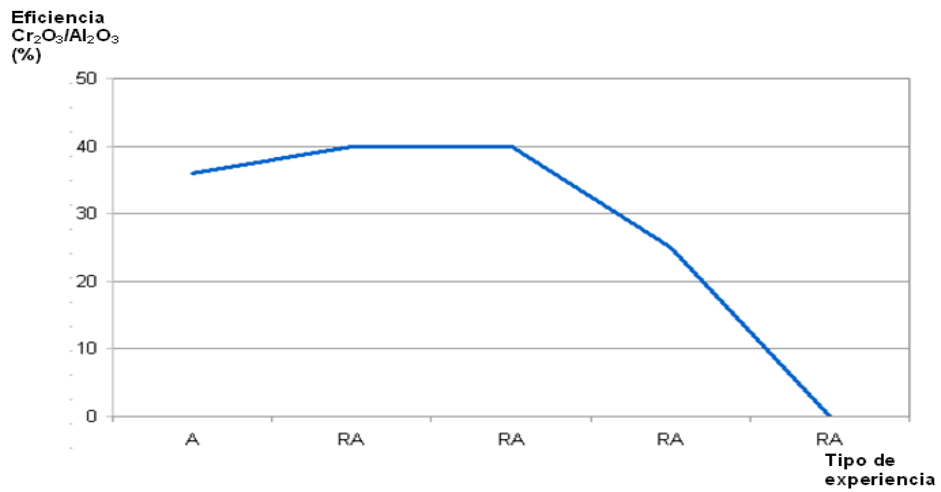
Gráfica 2 – Eficiencia de adsorción en función de la masa de Cr₂O₃/Al₂O₃ empleada



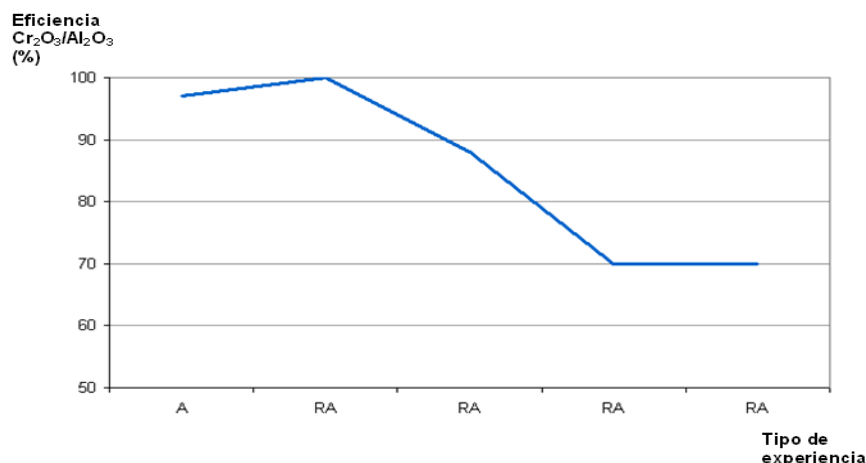
Gráfica 3 – Eficiencia promedio de adsorción en función del tiempo



Gráfica 4 – Eficiencia de adsorción en función de las adsorciones sucesivas – Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,025\text{g}$



Gráfica 5 – Eficiencia de adsorción en función de las adsorciones sucesivas – Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05\text{g}$



3-2-Energías de activación global para la formación de CO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: en base a los datos obtenidos, y utilizando una ecuación del tipo Arrhenius, se realizó una tabla con los valores de energía de activación:

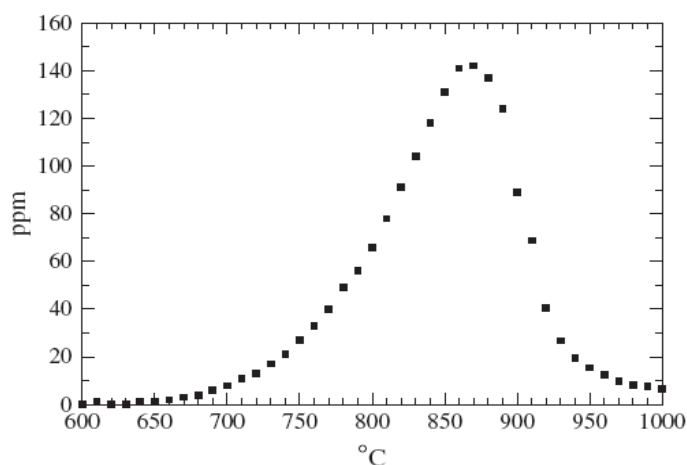
Tabla 2 – Energías de activación de la formación de CO_2

Experiencia	ΔE (eV)
2.4.2.a	0.037
2.4.2.f	0.05
2.4.2.g	0.044
E promedio	0.044

3-3-Termodesorción de SO_2 : se observa un máximo alrededor de 1143K en el espectro TPD de SO_2 sobre la muestra de Cr_2O_3 policristalino. Se utiliza un alto cubrimiento de SO_2 , cerca de 1 ml.. En estas condiciones, la temperatura del pico parece ser casi independiente del cubrimiento.

La temperatura se elevó según la expresión $T = T_0t + \beta$, con una tasa de calentamiento $\beta = 0,12$ K/s, de 373 a 1273 K. En este intervalo se observa sólo un pico de desorción. Se realiza una estimación de la barrera de energía, E_b , para la desorción de SO_2 Cr_2O_3 policristalino mediante la ecuación de Polanyi-Wigner. El valor calculado es de $E_b = -3,12$ eV.

Gráfica 6 – Desorción de SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



3-4-Superficie que ocupa una molécula de SO₂ sobre la superficie de Cr₂O₃/Al₂O₃: En base a los estudios BET realizados sobre el Cr₂O₃, su superficie específica es 150 m²/g. Se calculó la masa de gas diluido en N₂ que circuló a través del lecho de sustrato en cada experiencia, que es la máxima cantidad de SO₂ que puede quedar retenida.

Se halló el factor de corrección del medidor de gases (si el medidor tiene un mínimo margen de error, la dilución será la misma que la concentración en ppm medida a la salida del tubo de suministro de gas) y se correlacionó con los datos medidos en el laboratorio. La masa de SO₂ que sale es aquella que no quedó retenida en el lecho, ya sea por saturación o porque la temperatura disminuyó en gran medida la coeficiencia de adsorción de las moléculas. Finalmente, calcularon los parámetros de red de la celda hexagonal.

Condiciones experimentales:

- [3] Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0 gr
- [4] Caudal SO₂ = 300 ml/min
- [5] Intervalo de temperatura = 298 – 973 K.

Tabla 3 – superficie que ocupa una molécula de SO₂ sobre el sustrato

Experiencia	Superficie SO ₂	Parámetro de red
149	17.68 Å ²	4.20 Å
151	21.77 Å ²	4.67 Å
152	19.28 Å ²	4.39 Å
promedio	19.58 Å²	4.42 Å

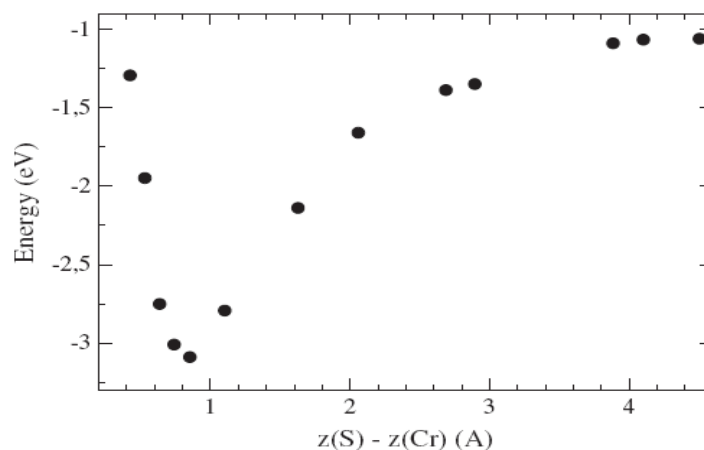
Los valores son comparados con los de la superficie (0001). Los parámetros de red superficiales son a = b = 4.954 Å (R. Wyckoff, Crystal Structures, Second Edition Interscience, New York, 1965). Una molécula de SO₂ se adsorbe sobre esta superficie, obteniéndose un cubrimiento de monocapa.

El área calculada para esta superficie romboidal es 24.54 Å. Este valor es algo mayor que el obtenido experimentalmente (19.58 Å). De esta manera se comparan los resultados experimentales y teóricos del área ocupada por una molécula de SO₂.

4- Resultados teóricos:

4-1-Energía vs distancia vertical relativa: La gráfica 7 muestra la energía relativa calculada en función de la distancia de la molécula de SO₂ a la superficie. No muestra evidencia de una barrera de energía para la adsorción. Con una energía de activación nula para la adsorción de SO₂ se puede comparar el cálculo de adsorción de energía DFT + U, E_a = -3,09 eV, con la barrera de energía para la desorción, E_b = - 3,12 eV, obtenidos del espectro TPD y de la ecuación Polanyi-Wigner. El buen acuerdo entre estos valores podría ser interpretado como un apoyo de la formación de especies sulfito sobre la superficie de Cr₂O₃ policristalino después de la adsorción de SO₂.

Gráfica 7 – energía de adsorción teórica de SO₂ sobre Cr₂O₃ respecto de la distancia a la superficie



4-2-Sistema S-Cr₂O₃: se adsorbió un átomo de azufre sobre la superficie en 5 sitios: Sobre un átomo de cromo de la primera capa, obteniéndose una energía de adsorción de -0.594 eV, y sobre un átomo de cromo de la tercera capa, y sobre el oxígeno de la segunda, la cuarta y la quinta capa.

Referencias: Color de las esferas:

Rojo = oxígeno del sustrato.

Celeste = cromo del sustrato.

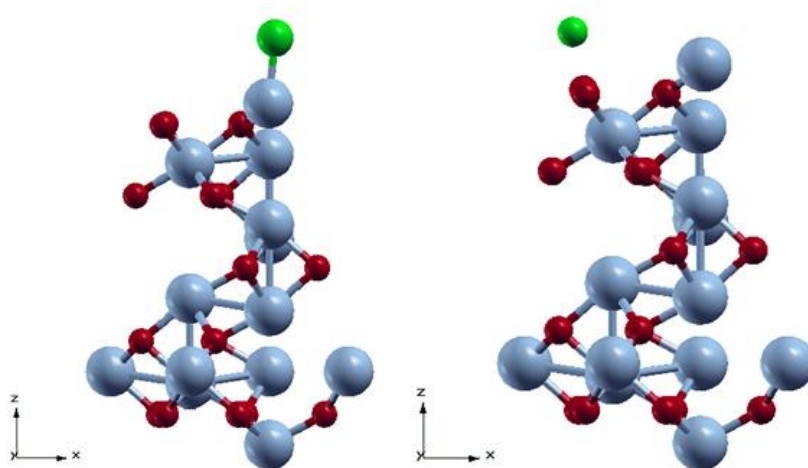
Amarillo = oxígeno del adsorbato.

Verde = azufre.

Fucsia = carbono.

Naranja = hidrógeno.

Imagen 1 – Adsorción de S sobre Cr₂O₃ (0001)

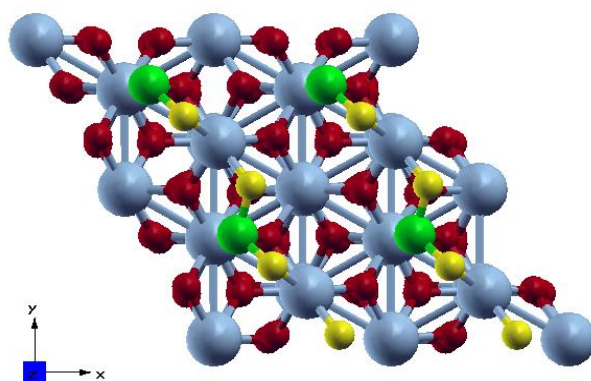


4-3-Sistema SO₂- Cr₂O₃: hay dos configuraciones de adsorción estables, con energías de adsorción: E_a = -3.09 eV y -2.79 eV, llamadas sitio 4 y 3.

A pesar de haber una diferencia de 0,3 eV, no hay diferencias estructurales entre ellos alrededor de la molécula adsorbida. En estas geometrías, las longitudes de enlace son 5% más largas que en la geometría del SO₂ en fase gaseosa, pero un 1% más cortas que los enlaces del SO₃²⁻ en fase gaseosa. La formación de un enlace O superficial-S se presentan con una longitud de 1,77 Å, un 17% más largo que las otras dos distancias S-O y más corto que la longitud de enlace Cr-O, con 2.02 Å (se pierde después de la formación en superficie).

Después de la adsorción, el ángulo O-S-O es 13° menor que el valor calculado en la fase de gas (119°), pero mucho más cercano al valor de 112 ° calculado para el SO₃²⁻ en fase cercanos el valor O-S-O de la especie SO₃²⁻.

Imagen 2 – Adsorción de SO₂ sobre Cr₂O₃ (0001)

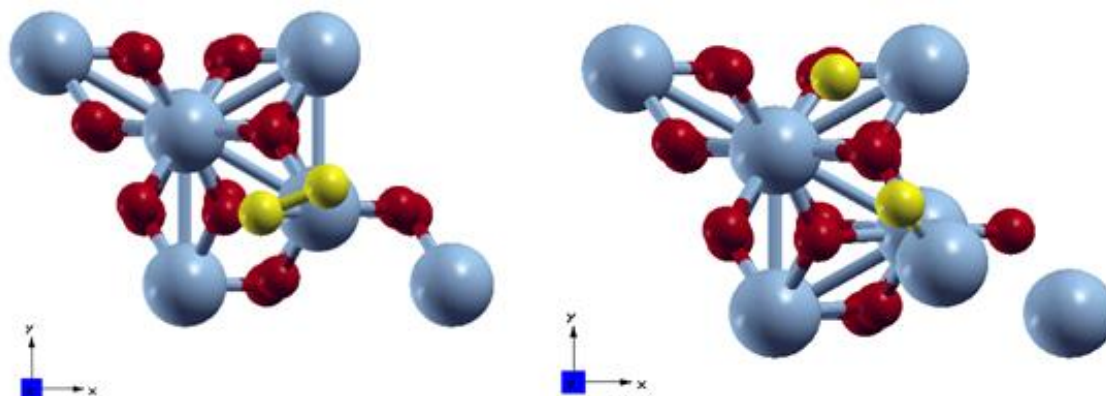


4-4-Sistema O_2 - Cr_2O_3 : Se ubicó la molécula de O_2 a diferentes distancias de la superficie, partiendo de dos configuraciones: estado molecular y disociativo, obteniéndose una cobertura de monocapa.

SO_2 molecular sobre Cr_2O_3 : la configuración más estable corresponde a una $E_a = -1.567$ eV.

O_2 disociativo sobre Cr_2O_3 : la configuración más estable corresponde a una $E_a = -1.397$ eV.

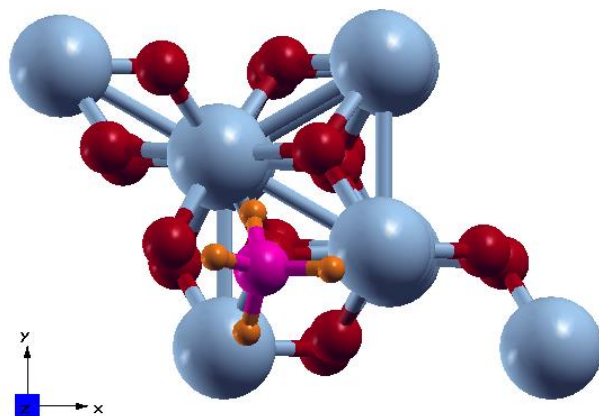
Imagen 3 – Adsorción de O_2 sobre Cr_2O_3 (0001)- 3-a-Estado molecular. 3-b-Estado disociativo.



4-5-Sistema CH_4 - Cr_2O_3 : la configuración más estable corresponde a una

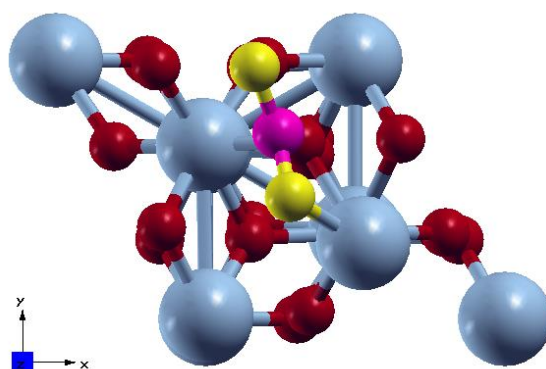
$E_a = 1.42$ eV (adsorción inestable), donde la molécula mantiene su integridad y su geometría inicial. En relación con los resultados experimentales, no se forma CO_2 en la interacción entre CH_4 como único reactivo y Cr_2O_3 , por lo que no hay formación de CO_2 a partir de los oxígenos superficiales.

Imagen 4 – Adsorción de CH_4 sobre Cr_2O_3 (0001)



4-6-Sistema CO₂ en Cr₂O₃: el resultado correspondiente a la configuración más estable tiene $E_a = -0.8$ eV. Este valor bajo, correspondiente a una adsorción estable, es una fisisorción. Coincide con los resultados experimentales, donde hay formación y emisión de CO₂ desde temperatura ambiente.

Imagen 5 – Adsorción de CO₂ sobre Cr₂O₃ (0001)



5-Conclusiones:

- [1] Se observa un importante incremento en la eficiencia de adsorción del catalizador ante un aumento de su masa.
- [2] La eficiencia de adsorción promedio del catalizador disminuye a una velocidad promedio de 0.32% por hora. También disminuye luego de cada desorción con N₂ a 750 °C.
- [3] Si la masa es muy baja, de 0,01 g, la retención de SO₂ a 250 ml/min es muy baja.
- [4] Cuando se hace pasar 250 ml/min de O₂ previo a las experiencias de retención, se observa que la capacidad de retención de SO₂ disminuye hasta volverse nula.
- [5] La capacidad de retención de SO₂ disminuye con el número de readsorciones sucesivas.
 - El pasaje de O₂ previo a las experiencias de retención disminuye significativamente la retención de SO₂. Por cálculos teóricos se verifica que el O₂ ocupa los espacios disponibles en la superficie.

6-Bibliografía

- Haase, J. Structural studies of SO₂ adsorption on metal surfaces, *Matter* 9, *J. Phys., Condens*, pp. 1647-1670, 1997.
- Hunter y Wright. Conversi3n de SO₂ en S en la ruta de purificaci3n de gases de chimenea, *Chemical Engineering*, 1997.
- Irurzun, I. M., Imbihl, R., Vicente, J. L. y Mola, E. E. An an3lisis of turbulent states in the NH₃ + NO reaction on Pt {100}, *Chem. Phys. Lett.* N° 389, pp. 212-217, 2004.
- 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.
- Michaelides, A., Ranea, V. A. de Andr3s, 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Nowotny, J. y Dufour, L. C. *Surface and near surface chemistry of oxide materials*, Elsevier Science, Netherlands, pp. 101-124.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Ziolek, 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.