



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO₂ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃ EN PRESENCIA DE CH₄ Y O₂ A ALTAS TEMPERATURAS

Tesista:

Ing. Sabrina N. Hernández Guiance

Director/a

Dr. Eduardo Elías Mola

Codirector / a

Dra. Isabel Irurzun

Año

2016

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas
Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Química e Ingeniería Fray R. Bacon,
Universidad Católica Argentina, Rosario

TESIS
CARRERA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN Y
REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO_2 SOBRE $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ EN
PRESENCIA DE CH_4 Y O_2
A ALTAS TEMPERATURAS**

Dr. Eduardo E. Mola
Director

Dra. Isabel Irurzun
Co-directora

Dr. Víctor A. Ranea
Co-director de Beca

Ing. Sabrina N. Hernández Guiance
Doctorando

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 6 |
| CAPÍTULO 1 | 8 |
| INTRODUCCIÓN | 8 |
| OBJETIVOS | 11 |
| CAPÍTULO 2 | 12 |
| MARCO TEÓRICO | 12 |
| GENERALIDADES: ADSORCIÓN DE GASES | 12 |
| GENERALIDADES: TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD | 27 |
| EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA: LOS NO _x Y LOS SO _x | 40 |
| CAPÍTULO 3 | 46 |
| DISEÑO METODOLÓGICO | 46 |
| FASE EXPERIMENTAL | 46 |
| FASE TEÓRICA | 55 |
| CAPÍTULO 4 | 59 |
| CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS | 59 |
| INTRODUCCIÓN | 59 |
| CARACTERIZACIÓN TEÓRICA DE LOS ÓXIDOS DE TRANSICIÓN ESTUDIADOS | 60 |
| ÓXIDO DE COBALTO (Co ₂ O ₃) | 60 |
| PENTÓXIDO DE VANADIO (V ₂ O ₅) | 64 |
| ÓXIDO DE CROMO (Cr ₂ O ₃) | 67 |
| ÓXIDO DE MANGANESO (Mn ₂ O ₃) | 69 |
| ÓXIDO DE HIERRO (Fe ₂ O ₃) | 71 |
| ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO) | 72 |
| ALÚMINA (Al ₂ O ₃) | 74 |
| CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓXIDOS DE TRANSICIÓN ESTUDIADOS | 79 |
| RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES | 80 |

| | |
|--|-----|
| Difracción de rayos X: XRD | 82 |
| Óxido de Cobalto | 88 |
| Óxido de Cromo | 89 |
| Óxido de Vanadio | 90 |
| Óxido de Hierro | 91 |
| Óxido de Manganeso | 92 |
| Óxido de Molibdeno | 93 |
| Óxido de Níquel | 94 |
| Gamma Alúmina | 95 |
| Superficie BET (Brunnauer, Emmet, Teller) | 99 |
| Óxido de Cobalto | 105 |
| Óxido de Vanadio | 105 |
| Óxido de Hierro | 106 |
| Óxido de Manganeso | 106 |
| Óxido de Molibdeno | 107 |
| Óxido de Níquel | 107 |
| Gamma Alúmina | 108 |
| Óxido de Cromo | 109 |
| Espectroscopía electrónica de Rayos X: XPS | 112 |
| Óxido de Cromo | 115 |
| Óxido de Vanadio | 120 |
| Óxido de Hierro | 121 |
| Óxido de Manganeso | 122 |
| Espectroscopía de absorción atómica (AAS) | 122 |
| Resultados de caracterización: espectrometría FT-IR | 127 |
| CONCLUSIONES | 139 |
| SUPERFICIE QUE OCUPA UNA MOLÉCULA DE SO ₂ SOBRE LA SUPERFICIE DE Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 142 |

CAPÍTULO 5

| | |
|--|-----|
| MEDIDAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES | 144 |
| RECOLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS | 144 |
| Cinética de reacción y energía de activación | 145 |
| ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE SO ₂ SOBRE Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ : ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN | 150 |
| ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE SO ₂ SOBRE Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ : REDUCCIÓN DE SO ₂ CON | 157 |

CH₄ EN PRESENCIA DE O₂

| | |
|--|-----|
| ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO ₂ POR OXIDACIÓN DE CH ₄ SOBRE Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ : | 174 |
| REDUCCIÓN DE SO ₂ EN PRESENCIA DE CH ₄ | |
| ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO ₂ POR OXIDACIÓN DE CH ₄ SOBRE Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ : | 185 |
| OXIDACIÓN DE CH ₄ EN PRESENCIA DE O ₂ | |
| ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO ₂ POR OXIDACIÓN DE CH ₄ SOBRE Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ : | 192 |
| REDUCCIÓN DE SO ₂ EN PRESENCIA DE CH ₄ Y O ₂ | |
| ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO ₂ POR OXIDACIÓN DE CH ₄ SOBRE Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ : | 201 |
| CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN GLOBAL: | |

| | |
|--|---------|
| CAPÍTULO 6 | 203 |
| CÁLCULOS Y RESULTADOS TEÓRICOS | 203 |
| INTRODUCCIÓN | 203 |
| METODOLOGÍA: DETALLES COMPUTACIONALES | 205 |
| CORRELACIÓN ENTRE RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES | 208 |
| RESULTADOS: | 208 |
| Optimización de geometrías de especies aisladas en fase gaseosa | 209 |
| Sistemas simples: adsorbato sobre sustrato | 209 |
| Sistemas complejos: adsorción de una especie sobre otra especie adsorbida previamente sobre sustrato | 212 |
| ENERGÍA VS DISTANCIA VERTICAL RELATIVA | 217 |
| CONCLUSIONES | 218 |
| BIBLIOGRAFÍA | 223 |
| AGRADECIMIENTOS | 228 |

RESUMEN

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 con efectos nocivos como la lluvia ácida.

En las chimeneas industriales, la reducción del SO_2 ocurre por reacción con CH_4 , a la vez que este último es oxidado a CO_2 . La reacción completa ocurre en presencia del oxígeno atmosférico. Esta conversión es de gran importancia a nivel ambiental debido a que cada molécula de CH_4 contamina como si se emitieran 21 moléculas de CO_2 a la atmósfera (por lo tanto, al emitir CO_2 en su lugar, se provoca un efecto contaminante 21 veces menor).

El objetivo del presente trabajo de tesis doctoral fue el estudio del comportamiento de adsorción y reducción catalítica de SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ en presencia de CH_4 y O_2 a altas temperaturas, a nivel experimental y teórico. Durante este trabajo, se variaron condiciones experimentales como las proporciones de los caudales de los gases reactivos, el intervalo de temperaturas y la masa de catalizador. En el estudio teórico las condiciones que se variaron fueron la cantidad, el tipo, la posición y el ángulo de acercamiento de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del catalizador.

Por lo tanto, el presente trabajo se divide en dos partes.

En una primera parte experimental, se caracterizaron los óxidos de metales de transición soportados en alúmina, con el objeto de hallar las condiciones más aptas para lograr la mayor eficiencia posible en cada uno de ellos, para la adsorción del SO_2 . Tales catalizadores son los óxidos de Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo, y las variables que se analizan son temperatura, caudal de SO_2 y masa de óxido. El $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ resultó ser el mejor adsorbente de SO_2 entre los estudiados. La adsorción de SO_2 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 SO_2 adsorbido disminuye con el incremento de la temperatura (a partir de los 923K), debido a una modificación de la superficie específica causada por las altas temperaturas de trabajo. El uso de este catalizador se justifica además por su resistencia térmica, mecánica y su posibilidad de regeneración.

Luego, se procedió con el estudio de la oxidación de CH_4 con O_2 y/o SO_2 y la formación de CO_2 sobre el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, se apuntó al estudio de las propiedades ácido-base y redox en una misma superficie. Finalmente se estudió la influencia del O_2 , y sus modificaciones en la reacción entre SO_2 y CH_4 .

Se tuvo como objeto hallar la temperatura a la cual comienza la producción de CO_2 , y en base al comportamiento de las curvas registradas, determinar la energía de activación y el orden de la reacción global, comparando luego estos valores con los obtenidos mediante los cálculos teóricos.

La segunda parte del presente trabajo de Tesis consiste en el estudio de la adsorción del SO_2 , el CH_4 , el O_2 y el CO_2 sobre el Cr_2O_3 (0001) en forma individual, mediante cálculos teóricos basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). El objetivo fue determinar las energías de adsorción de las especies involucradas y sus sitios preferenciales de adsorción, hallar los tipos de especies adsorbidas en superficie junto con sus frecuencias vibracionales.

Luego se estudió la co-adsorción del SO_2 con el CH_4 , del SO_2 con el O_2 y del CH_4 con el O_2 , con el objeto de estudiar los mecanismos de disociación de las moléculas por medio de la disociación y formación de nuevos compuestos en superficie,

Palabras clave: catalizador, quimisorción, pseudopotencial, energía de activación, espectrometría IR, dióxido de azufre, teoría funcional de la densidad, método de ondas planas, adsorbato, sustrato.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En una capa de aire, agua y suelo, cuyo espesor no excede de los dieciséis kilómetros, se desarrolla la vida de nuestro planeta. En ella han existido cambios climáticos y sobre las diferentes especies vivientes.

El tamaño y crecimiento exponencial de la población mundial y el modelo de sociedad implantado constituyen una gran dificultad para la adaptación a estos cambios por parte de la naturaleza.

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) ha ido confirmando en sus Informes de Evaluación que el calentamiento global es inequívoco y que puede atribuirse a las actividades humanas con una certidumbre superior al 90%. El aumento de concentración de CO_2 en la atmósfera ha sido superior al 35% desde la época preindustrial a la actualidad, y el aumento de la temperatura global media de la superficie terrestre es 0,74 K (entre 0,55 y 0,92 K) en los últimos cien años.

En la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) de 1992, los 186 países firmantes acordaron que era necesario adoptar medidas destinadas a lograr “la estabilización de las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático. Este nivel debería lograrse en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten de forma natural al cambio climático, asegurar que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitir que el desarrollo económico prosiga de manera sostenible”.

Específicamente, los gases de óxidos de azufre y nitrógeno son liberados al aire desde el escape de vehículos motorizados, de la combustión del carbón, petróleo, o gas natural, y durante procesos tales como la soldadura al arco, galvanoplastia, grabado de metales y detonación de dinamita. Además, son empleados en la producción de lacas, tinturas y otros productos químicos, como combustibles para cohetes, en la nitrificación de compuestos químicos orgánicos y en la manufactura de explosivos.

Debido a la amplia aplicación en estas producciones industriales, estos óxidos constituyen dos de los gases más influyentes en la contaminación ambiental. Cuando entran en contacto con la atmósfera, son degradados rápidamente al reaccionar con otras sustancias químicas, que por acción de la luz solar lleva a la formación de ácidos sulfúricos y nítricos, principales constituyentes de la lluvia ácida.

Respecto a los efectos que producen en los seres vivos, niveles bajos en aire pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta, los pulmones, y posiblemente causar tos y una sensación de falta de aliento, cansancio y náusea. La exposición de animales preñados a los óxidos de azufre y nitrógeno ha producido efectos tóxicos en los fetos, además de alteraciones en el material genético de células de animales.

Es por estos motivos que hoy en día se sigue investigando sobre las tecnologías de reducción de emisiones de gases de Efecto Invernadero, siendo los focos principales las chimeneas industriales. Es de gran importancia desarrollar una tecnología que los elimine en forma económica, eficiente, y con bajo impacto al medio ambiente. En el campo industrial se emplean una serie de sólidos microporosos, con diámetros de poros en el orden de 10^{-9} m. Por esta característica y por su especificidad fisicoquímica son empleados como adsorbentes selectivos, llamados catalizadores industriales. Esta tecnología constituye una alternativa para la adsorción de gases industriales contaminantes.

Dentro de la gran variedad de sólidos microporosos existentes, en el presente trabajo de tesis se ha estudiado el catalizador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Mediante espectros de desorción programada del SO_2 se determinaron las energías de activación de procesos de desorción. Esta información se comparó con cálculos teóricos, basados en DFT (Density Functional Theory) [1], con el propósito de determinar los sitios preferenciales de adsorción del SO_2 , del CH_4 , el O_2 y el CO_2 .

Luego, se analizó experimentalmente la posible competencia por sitios de adsorción con otros gases como oxígeno. Se determinaron los sitios preferenciales de adsorción de S° y la posible competencia con SO_2 experimentalmente y por cálculos basados en DFT. Bajo condiciones estequiométricas se investigó además la reacción de reducción del SO_2 , en presencia de hidrocarburos (empleando CH_4) y de O_2 en función de la temperatura, con el fin de determinar la constante de velocidad de la reacción. Finalmente, se determinaron los órdenes de magnitud de las reacciones globales. Con el propósito de estudiar variaciones en la eficiencia del catalizador se realizaron ciclos de adsorción y desorción en atmósfera inerte y en presencia de oxígeno (suministrado por una corriente de aire).

Se continuó con los trabajos teóricos para estudiar la disociación de SO_2 , de O_2 y de CH_4 adsorbidos en forma individual, comenzando con la optimización de las estructuras de cada una de las moléculas de gas en fase gaseosa. Estos resultados fueron comparados con la bibliografía de referencia [2]. Se calcularon las energías de activación para la disociación parcial y total de la molécula SO_2 , de CH_4 y de O_2 adsorbida, junto con la energía de activación para la disociación de la molécula O_2 adsorbida inicialmente en forma molecular.

El objetivo de estudiar diferentes configuraciones geométricas para el sistema CH_4 disociado en Cr_2O_3 fue hallar una energía de adsorción menor que la obtenida para este mismo sistema con el adsorbato sin disociar.

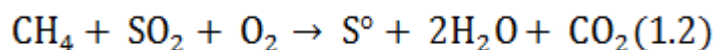
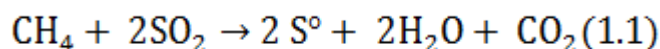
Se coadsorbió el O_2 y el SO_2 para estudiar la posible formación de CO_2 y de especies sulfito en superficie.

Se estudió además la adsorción de CO , para hallar la energía de adsorción con la superficie y la estabilidad de las configuraciones optimizadas.

Se estudió su interacción con un átomo de oxígeno coadsorbido y la posible formación de CO_2 , con el objeto de determinar si el CO es adsorbido en forma inestable. De este modo, un porcentaje de CO podría desorberse sin formar CO_2 o quedar adsorbido por algún tiempo y llegar a envenenar la superficie del sustrato.

OBJETIVOS

El objetivo del presente Trabajo es el estudio de la reducción catalítica de SO_2 sobre superficies de óxidos de metales de transición soportados por alúmina en presencia de metano a altas temperaturas. Las reacciones principales a estudiar son:



Se determinó el catalizador óptimo para adsorber SO_2 y se establecieron las condiciones óptimas de operación (naturaleza de la superficie y masa de catalizador, rangos de temperatura óptimos para las reacciones catalizadas, velocidad de flujo de los gases, etc). También se determinaron parámetros fisicoquímicos básicos como sitios preferenciales de adsorción para el SO_2 , S° , competencia por sitios de adsorción, constantes de velocidad (energías de activación) de desorción y reacción de los compuestos, y órdenes de reacción.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el catalizador óptimo para las reacciones bajo estudio, entre los óxidos de metales de transición estudiados (Cobalto, Níquel, Molibdeno, Manganese, Hierro, Cromo y Vanadio).
- Hallar las condiciones óptimas de trabajo experimental, como la relación entre caudales de gases reactivos, la masa de catalizador y el intervalo de temperaturas empleado en cada experiencia.
- Determinar las energías de activación de las reacciones globales para diferentes concentraciones de gases reactivos.
- Mediante métodos teóricos y experimentales, hallar los tipos de especies adsorbidas en superficie.
- Determinar las energías y geometrías de adsorción de las especies involucradas y sus sitios preferenciales de adsorción.
- Calcular frecuencias vibracionales.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

GENERALIDADES: ADSORCIÓN DE GASES

Se entiende por catálisis la transformación química activada por sustancias que al finalizar la reacción permanecen inalteradas. El catalizador es una sustancia que minimiza la cantidad de energía necesaria para que haya transformación en un sistema químico tendiente al equilibrio. La capacidad de un catalizador para actuar como tal en un sistema específico depende de su naturaleza química. En los procesos de catálisis heterogénea que involucran reactivos en fase gaseosa y catalizadores sólidos, el fenómeno está relacionado con las propiedades químicas de la superficie catalítica.

Clasificación y descripción

Las principales características de un catalizador son las siguientes:

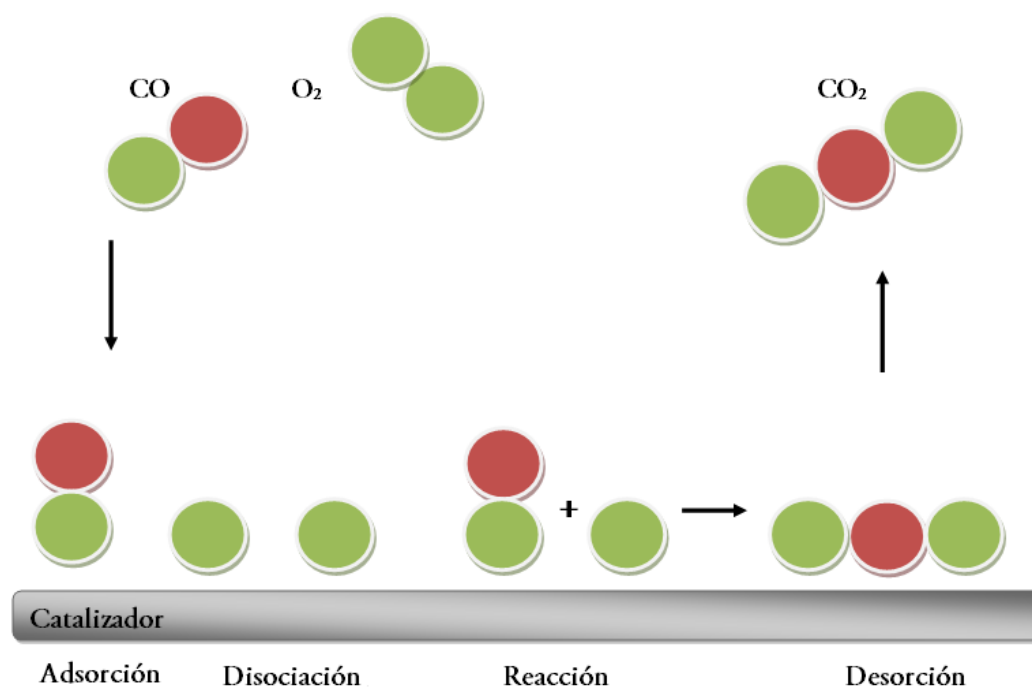
- Debe mantener el valor de la constante de equilibrio
- Permanece inalterado luego de que la reacción sucede
- Su actividad y selectividad favorece la velocidad de una reacción específica.

El proceso catalítico en sólidos porosos se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

- Difusión de las moléculas del adsorbato dentro de los poros del sustrato catalítico.
- Adsorción de las moléculas en la superficie, con o sin disociación. Puede ocurrir difusión superficial, que consiste en la adsorción, recombinación entre moléculas en superficie y desorción.

- Reacción en superficie.
- Adsorción del producto obtenido
- Desorción del producto. Si se produce en forma estable, esta etapa puede llevarse a cabo mediante el aporte de energía y se producen especies que se adsorben en forma inestable; puede ocurrir una desorción instantánea luego de la formación del producto, además de producirse la difusión superficial de alguno de estos productos.

Por ejemplo, en la Figura 1 se esquematiza el proceso de oxidación de CO:



- Figura 1: proceso de oxidación del CO con O_2 para formar CO_2 -

Adsorción física y química

La catálisis heterogénea es aquella en la que los reactivos y el catalizador se encuentran en fases diferentes.

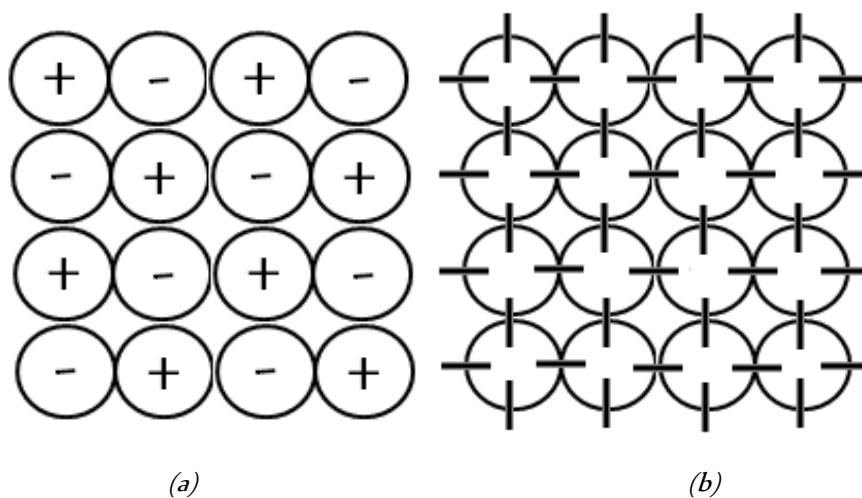
Si se considera un sólido covalente, las fuerzas interatómicas actuando sobre su superficie son de menor magnitud que las que actúan sobre los átomos que se encuentran en el interior del mismo. Este efecto es producto de las fuerzas superficiales actuando en dirección al interior del sólido, similar a la tensión superficial en los líquidos.

En un sistema real sólido-gas existe un gradiente de concentración a través de la capa de adsorción debido a los defectos que se encuentran en la superficie adsorbente, razón por la cual ésta no se considera como una fase. Los átomos que se encuentran en esta superficie no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido [3]. Como consecuencia, los átomos superficiales, que a su vez pueden formar el mismo número de enlaces que los que se encuentran en el interior, tienen valencias libres, por lo que poseen energía libre de Gibbs.

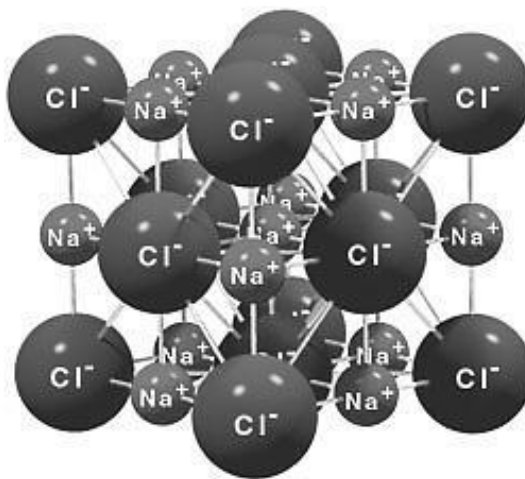
La conveniencia del sistema de referencia de Gibbs se hace evidente al entender la adsorción como un intercambio de materia entre dos fases, la gaseosa y la sólida, permitiendo este proceso como la transición de los componentes del sistema desde una fase de tres dimensiones a una fase superficial de dos dimensiones. Como consecuencia, esta transición, llamada adsorción, produce una disminución de la energía libre de Gibbs, y una pérdida de los grados de libertad de las moléculas adsorbidas lo que se refleja en la Entropía. La relación entre ambas magnitudes es la siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Los procesos de adsorción son exotérmicos en la mayoría de los casos.



- Figura 2: relación de cargas para: (a) - sólido covalente: consiste en un conjunto de átomos ligados por una red de enlaces covalentes (pares de electrones compartidos entre átomos de similar electronegatividad), por ejemplo, el diamante, silicio, cuarzo y grafito. (b) - sólido iónico: se compone de átomos ligados por enlaces iónicos (atracción electrostática de cargas opuestas que provoca la transferencia de electrones del átomo de menor al de mayor electronegatividad). Ejemplos: metales alcalinos y alcalinotérreos en combinación con halógenos; como es el cloruro de sodio. -



- Figura 3: Estructura cristalina del cloruro de Sodio.-

Hay dos tipos de adsorción:

- **Adsorción física o Fisisorción:** se produce en todos los gases y líquidos. Las fuerzas implicadas son de Van Der Waals (débiles, cohesivas), por lo que el calor de adsorción es de pocos eV y la distancia entre adsorbato y superficie debe ser tal que permita el establecimiento de las fuerzas de Van Der Waals de ambas especies.

Una vez que finaliza la adsorción y el sistema llega a un equilibrio, la diferencia de energía potencial es nula, por lo tanto, se trata de una adsorción no activada. Puede formarse más de una capa sobre la superficie, ya que las fuerzas involucradas en esta interacción son de magnitud similar a las que se presentan entre moléculas de un líquido. Este proceso sólo ocurre a temperaturas cercanas al punto de ebullición del gas adsorbido, por lo que estas temperaturas suelen ser muy bajas.

En la Figura 4a se representa la variación de la energía de un sistema conformado por una molécula acercándose a una superficie. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre ambas y, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca, la energía del sistema comienza a disminuir debido a que los átomos que se encuentran en esta superficie comienza a compensar las fuerzas de cohesión.

Este proceso ocurre debido a que el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre llega a un valor mínimo, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Es la *distancia de fisisorción*, para la cual la energía del sistema es mínima. Una de las ecuaciones que se utiliza para describir esta interacción es la ecuación de Lennard-Jones:

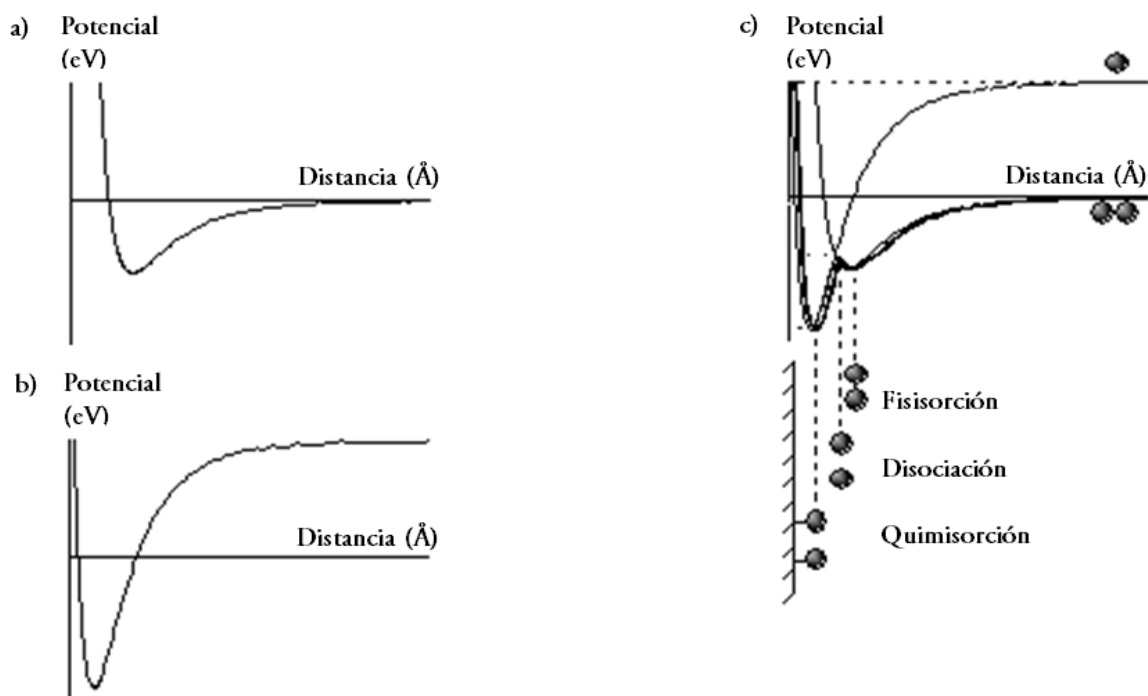
$$\varepsilon(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (2.2)$$

Donde:

$\frac{B}{r^{12}}$ = potencial de repulsión, originado por la proximidad de las nubes electrónicas del adsorbente y del adsorbato

$\frac{C}{r^6}$ = potencial de atracción, ocasionado por la falta de compensación en las fuerzas de cohesión en los átomos de la superficie del sólido.

B, C = constantes relacionadas con la naturaleza del adsorbato y de la superficie del sólido.



- Figura 4: Evolución de la energía potencial del sistema formado por una molécula de gas y una superficie homogénea a) fisisorción, b) fisisorción de una molécula disociada, c) fisisorción seguida de quimisorción.-

■ **Adsorción química o Quimisorción:** involucra fuerzas de mayor magnitud que forman enlaces químicos entre la superficie y las moléculas de adsorbato. Las especies están mucho más próximas ya que en este proceso incluye la formación de enlaces químicos. Este proceso ocurre en monocapa y puede acompañarse de la disociación del adsorbato, por ejemplo, para la adsorción de H_2 sobre Níquel o Tungsteno.

El calor de adsorción para la quimisorción para se encuentra en el rango $-\Delta H_2 = 0.430 - 6.450$ eV, y para la fisisorción, es del orden de $-\Delta H_2 = 0.042 - 0.645$ eV.

La monocapa suele formarse de modo que la superficie queda completamente cubierta o sin átomos con valencias libres para retener más moléculas de adsorbatos. Para que las especies se acerquen a la superficie y sean quimisorbidas deben previamente superar una barrera de energía, lo que da lugar a una adsorción activada. En el caso del H_2 , la barrera para adsorberse sobre superficies metálicas es nula. Para el caso de metales cubiertos por una capa de oxígeno o para óxidos metálicos, la barrera puede ser alta, de varios eV. En la Figura 4c se representa la variación de la energía de un sistema conformado por una molécula acercándose a una superficie debido a una transformación química de la molécula que se adsorbe.

Se incluyen dos curvas:

- una primera curva, análoga al caso de la fisisorción (Figura 4a),
- una segunda curva que representa la energía de la molécula una vez transformada, acercándose a la superficie (Figura 4b).

A distancias suficientemente grandes, la molécula libre no interactúa con la superficie y por lo tanto la energía del sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca comienza a ser atraída por ella hasta un mínimo en el cual las fuerzas de repulsión se igualan a las de atracción (distancia de fisisorción). Hasta este punto el proceso es equivalente al de la fisisorción, por lo que es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción.

En la Figura 4c se observa el proceso de fisisorción no activado, seguido de la disociación molecular y un proceso de quimisorción de las especies resultantes. Como el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie, a una distancia conocida como *distancia de quimisorción*.

En el desarrollo del presente trabajo, se pondrá mayor énfasis en la *quimisorción*. Este fenómeno es particularmente importante en la catálisis heterogénea, y la forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso, se denomina *reacción en lecho fluido*. En este proceso, la adsorción de una molécula de reactivo crea un enlace químico que altera la densidad electrónica a su alrededor, aumentando las probabilidades de reacción entre moléculas de ambas fases. La corrosión es un ejemplo de ello.

En una misma superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa se puede producir la reacción entre los átomos de la superficie y las moléculas cercanas. Este proceso es energicamente favorable y por lo tanto, espontáneo y exotérmico. La naturaleza exacta del enlace depende de las características electrónicas de las especies implicadas, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido.

La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe sobre la superficie y la tasa a la cual se desorbe, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

Para estos procesos, resultan interesantes materiales con una gran superficie interna, (y por lo tanto poco volumen) ya sea en polvo o granular, como el carbón activo, y llevan asociados otros fenómenos de transporte de material, como el macro transporte y micro transporte de los reactivos.

Dinámica de quimisorción

En un reactor de flujo, la cantidad de sustancia gaseosa adsorbida por una cantidad determinada de adsorbente, y la energía de adsorción involucrada en este proceso, dependen de un determinado grupo de variables:

- **la presión parcial del adsorbato**, ya que a mayores presiones más se favorece la adsorción. Por ejemplo, sólo cuando la corriente de vapor a tratar esté completamente saturada, todos los poros de un catalizador como el carbón activado se llenarán con el adsorbato. Entre más baja sea la concentración del adsorbato, sólo los microporos más pequeños poseerán la energía de adsorción suficiente para adsorberlo.
- **la superficie total del adsorbente**, ya que una gran porosidad en pequeños volúmenes no restringe el paso del caudal de gases. Un adsorbente granular como el sílica gel o el carbón activado puede retener hasta un 40% de su peso en adsorbato.
- **la temperatura**, debido a que a mayor temperatura, se incrementa el contenido de energía, por lo que el adsorbato requiere de mayor energía para mantenerse en estado líquido antes de evaporarse, lo que influirá de manera directa en equilibrio de adsorción.
- **otros gases competidores por los sitios de adsorción.**
- **las propiedades del adsorbato**, como el tamaño y la polaridad, por lo que las moléculas más grandes y/o más complejas son más fáciles de adsorber que las pequeñas, excepto los fluorocarbonos. Los compuestos pequeños, como el HCHO, el NH_3 y el HCl deben adsorberse químicamente.

Caracterización de la textura porosa

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente plana. En el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC [4] reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño:

- Mayores de 500 Å, se conocen como macroporos,
- Si su diámetro está comprendido entre 20 - 500 Å, se trata de mesoporos,
- Si son menores de 20 Å, como es el caso de los poros de las zeolitas o los óxidos de metales de transición empleados en el presente trabajo, son microporos.

En la Figura 5 se representa el potencial de adsorción en función de la distancia en una superficie plana y en dos poros, uno más estrecho que otro. Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente pequeña, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial.

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho, las moléculas se adsorberán formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie, llamada *distancia de adsorción*, tal y como se muestra en la Figura 5b. Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad de adsorbato se produce la adsorción en multicapas. Este proceso se conoce como condensación capilar, es característico de la adsorción en mesoporos, y está descrito por la ecuación de Kelvin. En el caso de poros cilíndricos, puede escribirse de la forma:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2V\gamma}{RT r} \cos(\varphi) \quad (2.3)$$

Donde:

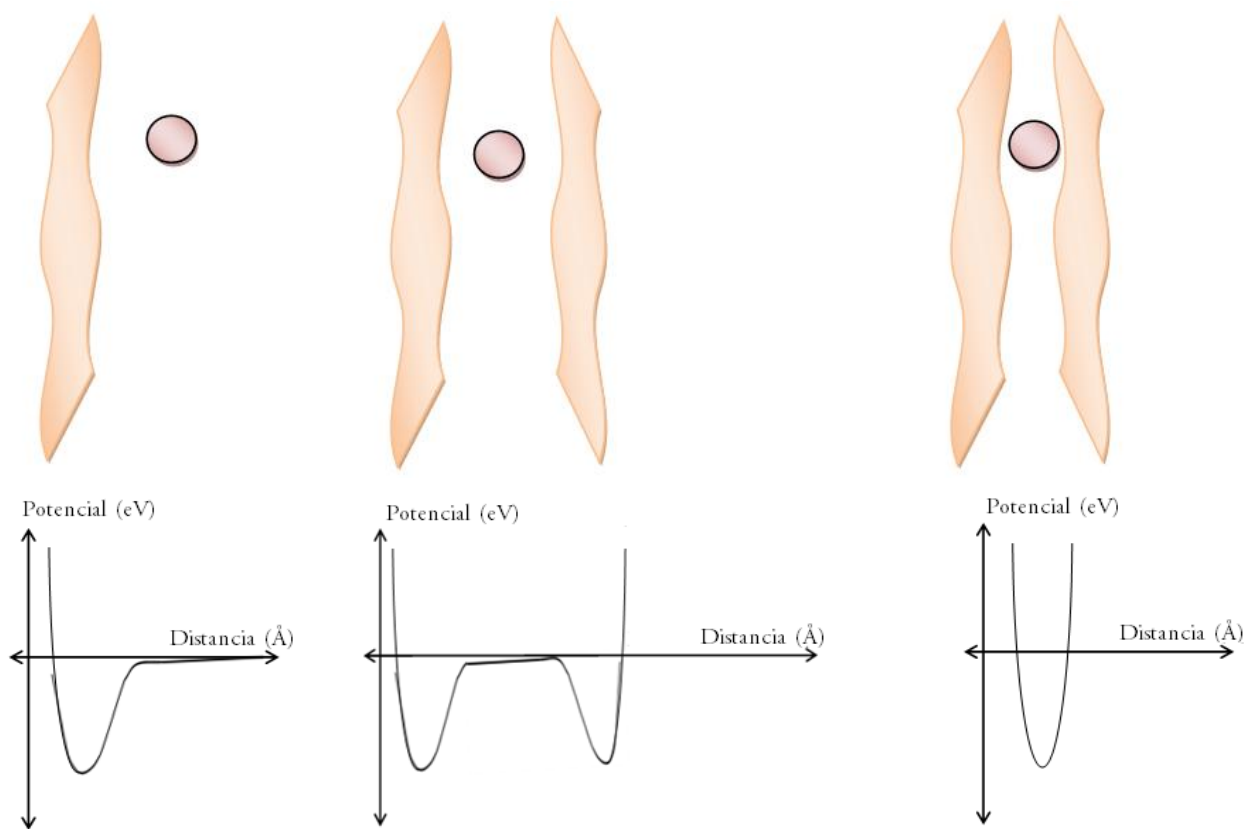
V = volumen

γ = tensión superficial del adsorbato

r = tamaño de poro del adsorbente

φ = ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente (en general se supone nulo)

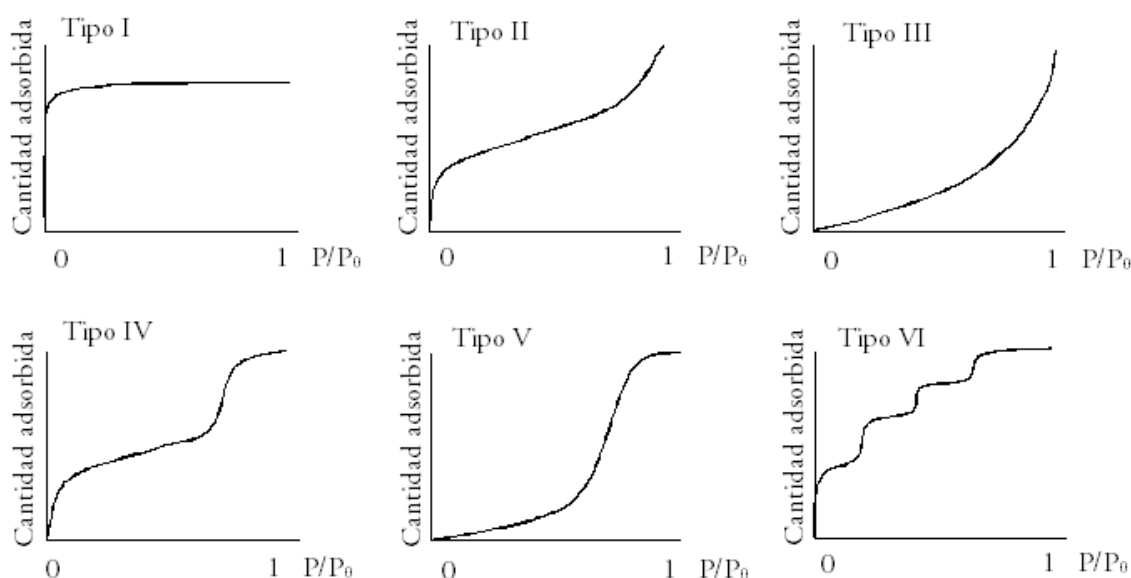
Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.



- Figura 5: Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo.-

Isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción representan la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas. Son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. En la Figura 6 se muestra un esquema de cada una de ellas.



- Figura 6: Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.-

- **Isoterma tipo I:** se produce en sólidos microporosos y corresponde a una adsorción en monocapa. Dentro de estos seis tipos de isotermas es la de mayor interés, y se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativas bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un gran rango de presiones relativas en el que no se produce adsorción. Por lo tanto, la cantidad de gas adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.
- **Isoterma tipo II:** es característica de sólidos macroporosos o no porosos, propia de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es

más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

- Isoterma tipo III: ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, donde se produce una adsorción física en multicapas donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes. Por este motivo, no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en carbón grafitizado.
- Isoterma tipo IV: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- Isoterma tipo V: también corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- Isoterma tipo VI: es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La forma de las isothermas puede indicar el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, entre otras. Entre todos ellos, el que se utiliza con mayor frecuencia es el método BET¹ para la obtención de la superficie específica o simplemente área BET. La idea central consiste en que, conocida la cantidad gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y por lo tanto el número de moléculas que forman la monocapa) junto con el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.

Para estimar la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, se utiliza la siguiente ecuación:

¹ Ver "CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS, RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES.

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{Cn_m} + \frac{(C - 1)P}{n_m P_0} \quad (2.4)$$

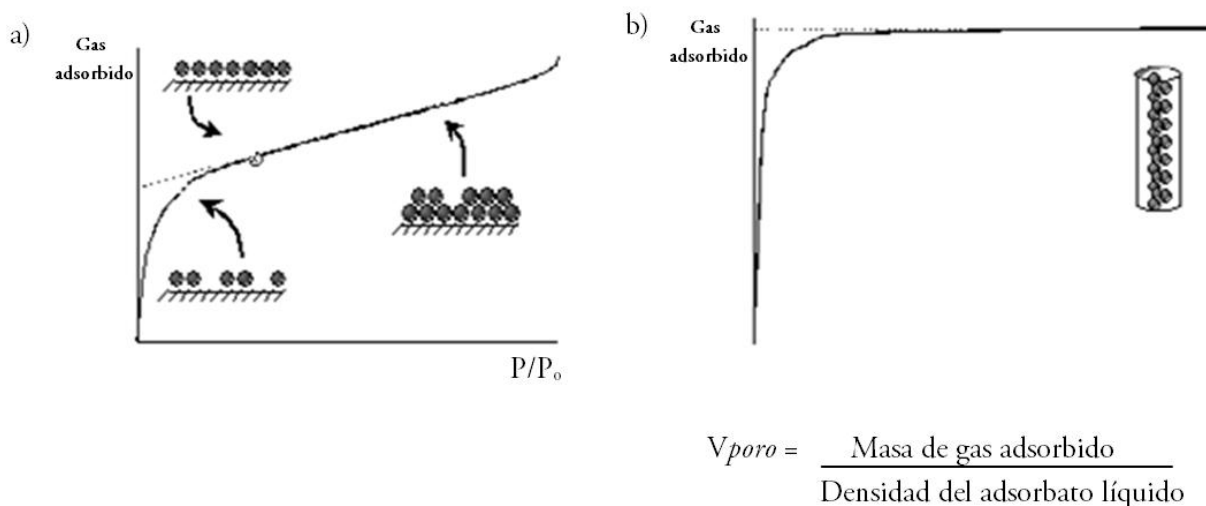
Donde:

C = constante dependiente de la diferencia de energías de adsorción en la formación de la monocapa y de la entalpía de condensación de las otras capas. Esto determina distintas formas de las isothermas de BET dependiendo de si son energías similares o la de adsorción es mucho mayor que la de condensación.

$\frac{P}{n(P_0 - P)}$ en función de la presión relativa permite obtener $\frac{1}{Cn_m}$ como ordenada en el origen, con $\frac{(C-1)}{n_m}$ como pendiente.

A partir de estos valores se puede calcular C y n_m .

En el caso de las isothermas tipo I el volumen de poros puede estimarse de forma sencilla como se muestra en la Figura 7b, dividiendo la masa total de gas adsorbido (cantidad de gas adsorbido a presiones relativas altas) por la densidad de la fase adsorbida.



- Figura 7: a) Isotherma en la que se muestran la zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B y b) isoterma tipo I en la que se señala el modo de calcular el volumen de poro a partir de la cantidad máxima de gas adsorbido.-

Variables de un Sistema Heterogéneo Sólido-Gas en condiciones de flujo continuo

Una reacción heterogénea ocurre en una interfase sólido-fluido en estado gaseoso o líquido. Por lo tanto, es esencial disponer de una área interfacial muy grande con el fin de conseguir altas velocidades de reacción. Este área puede proveerse mediante una estructura porosa interna. Por ejemplo, un catalizador de sílice-alúmina para cracking catalítico puede tener un área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

En algunos casos el catalizador consiste de pequeñas partículas de un material activo sobre un material inerte llamado soporte. El material activo frecuentemente es un metal, un óxido de metal o una aleación metálica. Por ejemplo, el óxido de Cromo soportado en Alúmina tiene un área de $152 \text{ m}^2/\text{g}$.

Luego de llevar a cabo el proceso catalítico, la separación del catalizador del producto se realice en forma más simple y eficiente, comparada con la separación realizada en procesos catalíticos homogéneos, donde reactivos y catalizador se encuentran en una misma fase. Sin embargo, uno de los inconvenientes más comunes que se presentan es la desactivación, la cual puede originarse por sinterizado de la superficie, envenenamiento irreversible provocado por alguna sustancia o por la obstrucción de los poros del sólido debido a la deposición de carbón u otras sustancias en su superficie.

Hay aquellos procesos industriales en los que es fundamental el uso de un catalizador para acelerar el mismo y disminuir la generación de residuos. En estos casos, es necesario conocer las ventajas que dichas sustancias ofrecen, con la finalidad de utilizarlos en forma eficiente.

En la Tabla 1 se describen las variables relacionadas entre el proceso y las características del catalizador.

- Tabla 1: Variables de un proceso industrial y su relación con las características de un catalizador.-

| CONDICIONES DE PROCESO | CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR |
|---------------------------------|---|
| Caudal gaseoso o flujo | Capacidad de adsorción: cuanto menos sea el caudal del gas mayor será la capacidad de adsorción hasta que el lecho llega a su punto de saturación, ya que luego de dicho punto, no influirá la magnitud del caudal. |
| Composición del sustrato | Área Superficial Interna: cuanto más pequeña sea el área superficial interna del catalizador, más rápido se llegará a ese punto de saturación. |
| | Tamaño de Partícula, diámetro y distribución del Tamaño de Poro |
| | Es fundamental conocer las características del contaminante, tales como la acidez, tamaño de partícula, densidad, presión parcial, entre otras, para seleccionar el catalizador más eficiente a la hora de reaccionar con el mismo. |
| Temperatura | Caída de Presión: si aumenta la temperatura del medio de reacción, la presión disminuye y en consecuencia se dificulta la adsorción de los compuestos sobre la superficie catalítica. |

GENERALIDADES: TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

A la hora de diseñar nuevos materiales, se necesitan experimentos que demuestren su comportamiento y determinen sus propiedades y ventajas para las aplicaciones a la cuales se van a destinar. Pero también se necesitan teorías que expliquen el motivo de ese comportamiento, junto con el de otros materiales similares. Este tipo de teorías, basadas solamente en los átomos presentes en el material y en sus interacciones, con la ayuda de la mecánica cuántica y la mecánica estadística, se denominan teorías de los *primeros principios* o métodos *ab initio*. Al contrario que las teorías empíricas, éstos métodos carecen de parámetros ajustables a datos experimentales, y tienen carácter predictivo, es decir, sirven no sólo para reproducir resultados experimentales sino para predecirlos.

Gracias a los grandes avances que se han producido últimamente en el campo de la computación, estos métodos se han podido aplicar al estudio de sólidos complejos. El método utilizado en este trabajo se basa principalmente en dos teorías: la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT), y la Teoría de Pseudopotenciales. Ambas se combinan para determinar las propiedades del estado fundamental de un gran número de sólidos, como son los semiconductores, entre los que se encuentran los óxidos de metales de transición estudiados en el presente trabajo de tesis.

Así, ha sido posible explicar las transiciones estructurales sólido-sólido por presión inducida y hasta predecir nuevas fases estructurales de éstos a altas presiones usando solo los números y las masas atómicas.

Los orígenes de la Teoría Funcional de la Densidad se encuentran desarrollados por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. A mediados de los años 1960, Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente. En particular, Kohn incorporó los efectos de la mecánica cuántica en la densidad electrónica (en lugar de incorporarlos mediante la función de onda). Esta simplificación computacional ha pasado a ser una herramienta esencial de la electrónica atómica y molecular de materiales [2].

Antes de desarrollar esta teoría, es necesario explicar los siguientes conceptos:

- **Core y electrones de valencia:** Los sistemas estudiados son los sólidos cristalinos; el sistema desarrollado en este trabajo es el óxido de cromo Cr_2O_3 en dirección (0001).

Muchas de las propiedades químicas y físicas de los átomos están determinadas solamente por unos pocos electrones, los externos. Desafortunadamente, en consideraciones mecano-cuánticas, los electrones son indistinguibles y por tanto, todos tienen que ser tenidos en cuenta. Sin embargo, tanto un átomo de Ra como uno de Mg pueden describirse como simples problemas de dos electrones empleando un potencial apropiado, el cual no puede ser simplemente el potencial electrostático debido a los electrones internos y al núcleo atómico, sino que incorpora también los efectos del principio de exclusión de Pauli [5] para los electrones, conduciendo a términos repulsivos adicionales.

En consecuencia, en los átomos de un sólido se distinguen dos partes:

a) Los electrones correspondientes a las capas externas de los átomos (de valencia), que son los responsables de casi todas las propiedades del material. Estos electrones son muy sensibles al entorno del átomo, y su densidad de carga varía considerablemente según esté aislado en su estado fundamental, forme parte del sólido, o varíe la configuración de átomos del sólido.

b) El *core*, formado por el núcleo y los electrones internos correspondientes a los orbitales más profundos, completamente llenos. Su densidad electrónica radial prácticamente no varía, independientemente de que se encuentre en el estado fundamental del átomo neutro o en cualquier estado excitado del átomo. El *core* afecta a los electrones de valencia mediante un potencial externo V_{ext} .

Debido estas características, se considera en el cálculo únicamente a los electrones de valencia, representando el efecto del *core* sobre éstos por medio de un pseudopotencial (aproximación de *core* congelado). Permite calcular la energía total y de las propiedades estructurales de los sólidos.

■ **Operador Hamiltoniano:** es un operador de la mecánica cuántica asociado con cada parámetro medible de un sistema físico. Contiene las operaciones asociadas con las energías cinética y potencial de un sistema, que para una partícula en una dimensión puede ser escrita:

$$H_{op} = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (2.5)$$

El primer término es el operador asociado a la energía cinética y el segundo es la energía potencial. Operando sobre la función de onda con el hamiltoniano, se produce la ecuación de Schrodinger.

Si la ecuación es independiente del tiempo, la operación puede producir valores específicos de la energía, denominados *autovalores de la energía*, y las funciones Ψ_i se denominan *autofunciones*:

$$H_{op}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.6)$$

Además de su papel en la determinación de las energías del sistema, el operador hamiltoniano genera la evolución temporal de la función de onda, en la ecuación:

$$H\Psi_i = i\hbar \frac{\partial \Psi_i}{\partial t} \quad (2.7)$$

■ **Aproximación adiabática de Born-Oppenheimer:** Es una de las aproximaciones fundamentales de la mecánica cuántica, la cual permite estudiar es el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear. Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es correspondientemente pequeña. De esta forma, los electrones son considerados como si fueran una nube de carga, mientras que los núcleos se consideran estáticos. De esta forma, los electrones se adaptan 'instantáneamente' a cualquier posición de los núcleos. Sin este desacoplamiento, resulta prácticamente imposible el trabajo en física molecular o física del estado sólido, por ser irresolubles problemas de más de dos cuerpos [6].

Un sistema completo de iones y electrones puede escribirse mediante el operador hamiltoniano del sólido:

$$H = \sum \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_l^2} + \sum V_{l-l} (\vec{R}_l - \vec{R}_s) \right] + \sum \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_l^2} + \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum V_{e-i} (\vec{r}_i - \vec{R}_l) \right] \quad (2.8)$$

Donde:

\vec{R}_l = posición del ión l-ésimo, relativa a su correspondiente posición de equilibrio

\vec{r}_i = posición del electrón i-ésimo.

M = masa de los iones

m = masa de los electrones.

Los primeros términos de cada corchete corresponden a la energía cinética del core y de los electrones de valencia, respectivamente. El siguiente término del segundo corchete corresponde a la interacción electrón-electrón;

V_{l-l} = potencial de interacción entre iones, y

V_{e-i} = potencial de interacción entre los electrones y los iones.

Entonces, se puede considerar el hamiltoniano anterior como suma de una parte iónica, del core, y una parte electrónica, de los electrones de valencia:

$$H = H_i + H_e \quad (2.9)$$

La función de onda de este hamiltoniano se puede separar también en parte electrónica y parte iónica como:

$$\Psi = \Psi(R, r) \phi(R) \quad (2.10)$$

Donde $\Psi(R, r)$ satisface la ecuación de Schrödinger para los electrones en una red estática con el ión l-ésimo fijo en la posición R_l :

$$\left\{ \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{il} V_{e-l}(r_i, R_l) \right\} \Psi(R, r) = E_e(R) \Psi(R, r) \quad (2.11)$$

Los autovalores E_e de esta ecuación serán funciones de la posición, R_l . Por lo tanto, la energía electrónica dependerá de las posiciones de los iones. Aplicando el operador hamiltoniano a la función de onda total (2.8):

$$H\Psi = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_l^2} \Psi + E_e(R)\Psi + \sum_{l < s} V_{l-s}(R_l - R_s)\Psi \quad (2.12)$$

$$E\phi(R) = (R, r) \left\{ -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_l^2} + E_e(R) + \sum_{l < s} V_{l-s}(R_l - R_s) \right\} \phi(R) \\ - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ 2 \frac{\partial \phi}{\partial R_l} \frac{\partial \Psi}{\partial R_l} + \phi \frac{\partial^2}{\partial R_l^2} \right\} \quad (2.13)$$

Renombrando:

$$C(R) = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ 2 \frac{\partial \phi}{\partial R_l} \frac{\partial \Psi}{\partial R_l} + \phi \frac{\partial^2}{\partial R_l^2} \right\} \quad (2.14)$$

Ignorando el término $C(R)$, se resuelve el problema de valores propios simplemente logrando que $\phi(R)$ satisfaga la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$E\phi(R) = \left\{ -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_l^2} + E_e(R) + \sum_{l < s} V_{l-s}(R_l - R_s) \right\} \phi(R) \quad (2.15)$$

Ésta es la ecuación para la función de onda de los iones.

■ **Ecuación de Schrödinger-Pauli:** es una generalización o reformulación de la ecuación de Schrödinger para partículas de espín $\frac{1}{2}$, que tiene en cuenta la interacción entre el espín y el campo electromagnético. Esta ecuación es el límite no relativista de la ecuación de Dirac y puede usarse para describir electrones que para los cuales los efectos relativistas de la velocidad pueden despreciarse. La ecuación de Pauli fue propuesta originalmente por Wolfgang Pauli [5] en 1927, y tiene la forma:

$$\left\{ \frac{1}{2m} [\hat{\sigma}(\hat{p} - eA)]^2 + eV \right\} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \quad (2.16)$$

Donde:

m = masa de la partícula.

e = carga eléctrica de la partícula.

$\hat{\sigma}$ = vector cuyas tres componentes son las matrices de Pauli² bidimensionales.

\hat{p} = operador vectorial asociado al momento lineal, cuyas componentes son $-i\hbar \partial_{xk}$.

A = potencial vector del campo electromagnético.

V = potencial eléctrico escalar.

$|\Psi\rangle$ = espinor formado por dos funciones de onda componentes, que se puede representar como $\begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_{01} \end{pmatrix}$.

■ **Densidad de probabilidad:** La ecuación de Pauli para el espinor de Pauli formado por dos componentes, cada uno con un significado similar a la función de onda. De hecho, en ausencia de campo la ecuación de Pauli se reduce a una ecuación de Schrödinger "doble", es decir, cada una de las dos componentes del espinor satisface independiente la ecuación de Schrödinger.

La densidad de probabilidad conjunta viene dada por las reglas usuales de la mecánica cuántica:

² *Matrices de Pauli:* son matrices empleadas en física cuántica que consideran el momento angular intrínseco o espín. Matemáticamente, constituyen una base vectorial del álgebra de Lie del grupo especial unitario SU(2), actuando sobre la representación de dimensión 2.

$$\rho(x) = \langle \Psi^\dagger | \Psi \rangle = (\Psi_0^* \ \Psi_1^*) \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_1 \end{pmatrix} = \Psi_0^* \Psi_0 + \Psi_1^* \Psi_1 \quad (2.17)$$

- **Funcional:** Es un operador que al actuar sobre una función que depende de otras funciones, sobre las que está definido, conduce a un número. Se aplica a sistemas atómicos y moleculares. Un ejemplo es el producto escalar de dos vectores moleculares – funciones de estado, de gran utilidad para construir modelos atómico –;

$$\langle \psi_i(q), \psi_j(q) \rangle = \langle i | j \rangle = \int_b^a \psi_i(q) \psi_j(q) dq \quad (2.18)$$

A este se le conoce como funcional de la densidad de las funciones $\psi_i(q)$. Si esas funciones describen el comportamiento de electrones, entonces es un funcional de la densidad electrónica.

- **Densidad:** En mecánica cuántica, bajo la interpretación probabilística, las partículas no pueden ser consideradas puntuales, sino que se encuentran deslocalizadas espacialmente antes de realizar una medida sobre su posición. Por lo tanto, la densidad de probabilidad es una distribución que determina la probabilidad espacial de una o más partículas idénticas.

La función de densidad de probabilidad es $\rho(\vec{r}, t)$ y determina la probabilidad encontrar un electrón en la posición \vec{r} en un tiempo t . Es una función positiva y real. Esta probabilidad es elevada en regiones de densidad electrónica elevada. La integral de la densidad sobre todo el espacio se normaliza al número total de partículas del sistema:

$$\int dx \rho(x) = N \quad (2.19)$$

En mecánica cuántica, la densidad puede ser obtenida a partir de una función de onda de N partículas $\Psi^{(N)}$ como:

$$\rho(x) = \int dx_2 \dots dx_N |\Psi^{(N)}(x, x_2 \dots dx_N)|^2 \quad (2.20)$$

En el caso que la función de onda $\Psi^{(N)}$ sea un determinante de Slater compuesto de N orbitales ϕ_k , la densidad es:

$$\rho(x) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\phi_k(x)|^2 \quad (2.21)$$

Este es el caso de las formulaciones de la teoría del funcional de la densidad y de método de Hartree-Fock.

- **Observable:** Un observable es una propiedad del estado de un sistema que puede ser observada por alguna secuencia de operaciones físicas (por ejemplo, el someterlo a diversos campos electromagnéticos). Todo observable tiene una cualidad y una cantidad, los cuales son calculados a partir de la función de onda de muchos cuerpos.
- **Los Teoremas de Hohenberg y Kohn:** El método de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn en 1964 [7], quienes demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, $v(r)$. Como consecuencia, la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico. Además, demostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación siguiente:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r) v(r) \quad (2.22)$$

Donde:

$F[\rho]$ = funcional universal que contiene a la energía cinética y la interacción electrón-electrón

$\rho(r)$ = densidad de probabilidad

$v(r)$ = potencial externo

- **El Modelo de Kohn y Sham:** Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal $F[\rho]$. Para lograr este propósito, recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de N electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales, ϕ_i). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales:

$$T_S = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) \quad (2.23)$$

Además, la densidad electrónica corresponde a la suma de densidades orbitales:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (2.24)$$

Los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones integro diferenciales de Kohn y Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.25)$$

y que generarán la energía del estado basal o fundamental. El potencial de Kohn—Sham v_{eff} incluye las interacciones coulombianas (electrón- electrón y núcleo-electrón) y de intercambio y correlación.

- **Intercambio y correlación:** La *energía de intercambio-correlación por electrón* es una función que depende únicamente de las densidades de espín, pero no de sus gradientes, o de otras magnitudes como son los orbitales. En la ecuación para el funcional para la energía del estado fundamental:

$$E[n] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} + F[n] \quad (2.26)$$

Donde,

$F[n]$ = incluye la energía cinética y los términos de energía de interacción electrón-electrón, correspondientes a la interacción coulombiana (o energía de Hartree).

Aún cuando el planteamiento de Kohn y Sham sea exacto, el funcional de intercambio y correlación exacto, E_{xc} , es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional.

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Se obtienen resultados de gran precisión para algunas propiedades.

Una aproximación más sofisticada para el funcional de intercambio y correlación se conoce como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA). Éstas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Para algunas propiedades dan mejores resultados que la aproximación LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial.

Teoría Funcional de la Densidad (DFT):

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es un formalismo que se emplea para resolver el problema de un sistema de electrones que interactúan entre sí y están sometidos a la acción de un potencial externo que a partir de ahora denotaremos por $V_{ext}(\vec{r})$.

Esta teoría fue primero formulada por Hohenberg y Kohn [9], y Kohn y Sham [7-10], y su justificación formal descansa en el teorema de Hohenberg y Kohn (HK), el cual en su forma original es aplicable a un sistema de fermiones idénticos sin spin, sometidos a la acción de un campo externo local, y con un estado fundamental no degenerado. Por tanto,

se podría aplicar a un sistema de electrones donde las interacciones relacionadas con su spin no se tienen en cuenta. Sin embargo, este teorema también está demostrado para sistemas con spin (Local Spin Density, LSD).

Las características más relevantes son:

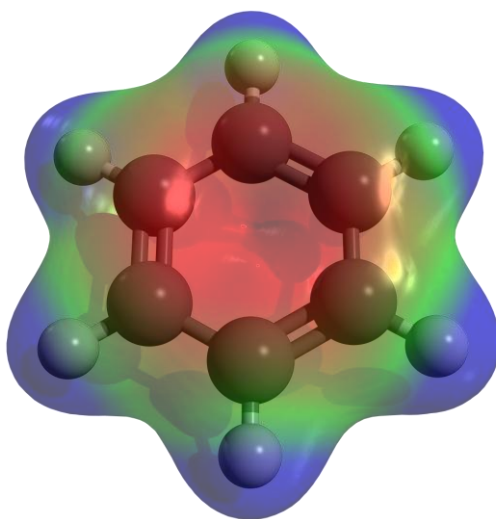
- 1) El estado fundamental energético de un sistema de electrones idénticos sin spin es un funcional único de la densidad de partículas.
- 2) Este funcional adquiere su mínimo valor para la densidad correcta del estado fundamental, de tal modo que el estado fundamental se obtiene minimizando este funcional con respecto a variaciones en la densidad que conservan el número de partículas. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. Este método es uno de los exponentes máximos de la interpretación probabilística de la mecánica cuántica.

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aún analíticamente.

Por lo tanto, la DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de emplear la función de ondas.

Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos. Dentro de esta teoría, la función de ondas de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. Es por este motivo que en la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, lo que permite además calcular estados excitados.



- Figura 8: Densidad electrónica del benceno (C_6H_6). Isosuperficie = $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.-

Por lo tanto, el funcional para la energía del estado fundamental se escribe:

$$E[n] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 \vec{r} + F[n] \quad (2.27)$$

Donde el potencial externo V_{ext} es también un funcional único de la densidad de partículas $n(\vec{r})$, salvo alguna constante aditiva. Este es un hecho fundamental de la teoría del funcional de la densidad: que el potencial externo sea quien determina la densidad de partículas es obvio, pero la inversa no lo es tanto.

La contribución al potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ es la suma de los términos locales para cada electron, siendo una suma de contribuciones idénticas para cada partícula i y depende sólo de las coordenadas de dicha partícula:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (2.28)$$

$V_{ext}(\vec{r})$ distingue un sistema determinado de n partículas de otros sistemas distintos con el mismo número de partículas. Por tanto, sistemas físicos diferentes con el mismo número de electrones pero con potenciales externos diferentes tienen diferentes distribuciones electrónicas, es decir, densidades de carga electrónicas en sus estados fundamentales.

También ocurre lo inverso, una distribución electrónica determinada conduce a un potencial externo concreto; excepto que en este caso la densidad de carga permanece inalterada si se añade una constante al potencial. Por tanto, un $V_{ext}(\vec{r})$ específico puede ser único sólo si se desprecia una posible constante aditiva.

Por tanto, $n(\vec{r})$ y $n'(\vec{r})$ deben ser diferentes, y por tanto queda demostrado que $V_{ext}(\vec{r})$ es un funcional único de $n(\vec{r})$. Como consecuencia, el hamiltoniano completo para un sistema queda especificado si se conoce la densidad del estado fundamental.

EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA: LOS NO_x Y LOS SO_x

Las emisiones de óxidos de nitrógeno y de azufre, designadas como NO_x (el 90-95% corresponde a NO y el resto a NO₂) y SO_x (el 99% corresponde al SO₂), constituyen una de las principales fuentes de contaminación atmosférica. Estas emisiones contribuyen a importantes problemas medioambientales como la lluvia ácida, el smog fotoquímico (a través de la formación de ozono troposférico), la destrucción de la capa de ozono estratosférico y el efecto invernadero. Existen diversas fuentes antropogénicas de estos gases, como son las industrias de ácido adípico, sulfúrico y de fertilizantes, aunque la más importante es la combustión de combustibles fósiles, tanto en automóviles como en plantas industriales de generación de electricidad.

El control de las emisiones de NO_x y de SO_x provenientes del sector eléctrico se puede efectuar desde dos planteamientos distintos: el control del proceso de combustión (medidas primarias), cuyo objetivo es minimizar la producción de éstos en la fuente, o bien el tratamiento de los gases de combustión (medidas secundarias). Para el segundo, la técnica de eliminación de NO_x y SO_x más importante es la reducción catalítica selectiva (SCR).

Los catalizadores SCR suelen consistir en óxidos metálicos como el V₂O₅, Mn₂O₃, Mn₂O₃-WO₃, Fe₂O₃ y el NiO depositados sobre diversos soportes como pueden ser Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, carbón activo, etc. Estos catalizadores presentan temperaturas óptimas de utilización entre 573 y 723 K. Sin embargo, los gases de chimeneas industriales conforman una mezcla que contiene gran cantidad de partículas y sustancias contaminantes que reducen drásticamente la vida del catalizador. Además, en estas condiciones se favorece la formación de SO₃ como consecuencia de la oxidación catalítica del SO₂. Sin embargo, es posible minimizar los problemas ocasionados por las partículas si se coloca la unidad de reducción catalítica debajo del filtro electrostático.

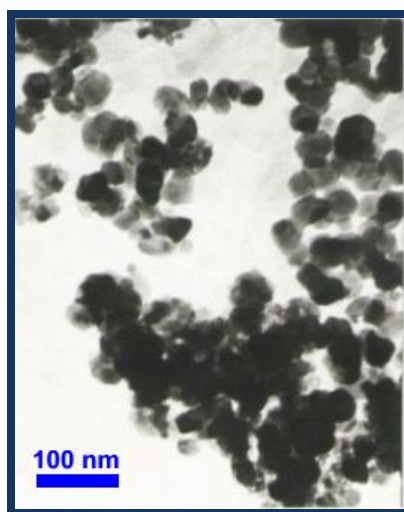
Los catalizadores de óxidos de manganeso presentan una elevada actividad catalítica para la SCR de NO_x a baja temperatura, muy superior a la de otros catalizadores soportados sobre carbono descritos en la literatura. Además, la selectividad hacia la formación de N₂ obtenida es superior al 90% para temperaturas inferiores a 448 K.

Se produce un aumento de la velocidad de reacción con la presión parcial de oxígeno, aunque se ha comprobado que la reacción tiene lugar incluso en ausencia del mismo. La presencia de vapor de agua en los gases de reacción produce una pérdida de la actividad

catalítica de la reacción SCR, mientras que, a una temperatura de 423 K, la presencia de SO_2 produce una desactivación irreversible del catalizador.

El MnO_2 como catalizador en la obtención de algunos productos y como ayuda en otros casos en algunos procesos, como por ejemplo en los barnices y pinturas. Permite obtener oxígeno, ya que añadiéndolo al peróxido de hidrógeno (H_2O_2), se observa que se descompone liberando abundante oxígeno.

La cantidad n de dióxido de manganeso (MnO_2) permanece constante luego de finalizada la reacción.



- Figura 9: Imagen SEM³ del MnO_2 .

A lo largo de la historia de la industria química, la catálisis ha sido una disciplina fundamental, ya que más del 80% de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren el empleo de un catalizador, al menos en una de sus etapas.

En la actualidad, la catálisis a nivel industrial se ha enfocado a una producción más limpia en apoyo a la inquietud mundial por la conservación del medio ambiente, así ha considerado las posibilidades de utilizar catalizadores, disolventes y procesos más eficientes, que generen menos desechos y menos pérdida de energía. Entre muchas otras, una de las alternativas es la utilización de óxidos de metales de transición soportados en algún material poroso y de resistencia térmica como es la alúmina, los cuales ya han sido

³ SEM: Microscopio Electrónico de Transmisión.

asignados como muy buenos reductores de gases industriales contaminantes que son emitidos día a día por la chimeneas de las industrias como son la centrales térmicas.

Actualmente, casi el 80% de las reacciones catalíticas industriales utilizan catalizadores heterogéneos frente al 20% que utilizan sistemas homogéneos (aunque su interés ha aumentado notablemente de una manera paralela al desarrollo de la química organometálica).

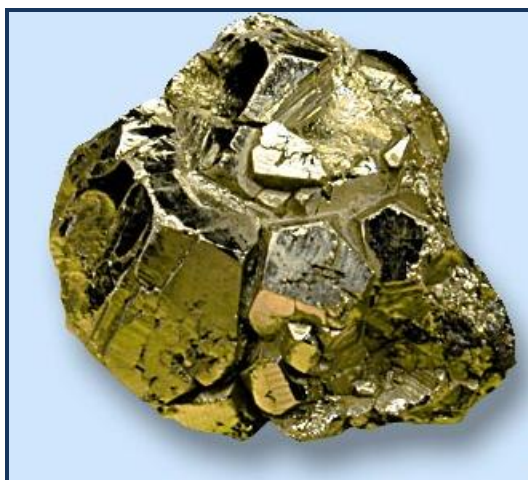
Los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, etc., son buenos catalizadores en los procesos de hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis, etc., debido a que los hidrocarburos tienen gran afinidad con las superficies de estos metales.

El principal problema de la catálisis homogénea que limita su aplicación a escala industrial es la separación de los productos de reacción del catalizador y su recuperación cuantitativa en su forma activa, la cual se efectúa habitualmente por destilación, lo que provoca en la mayoría de los casos la degradación de una parte de los productos en compuestos pesados, por polimerización, que quedan en la fase catalítica y pueden causar la inactivación del catalizador.

Actualmente las nuevas líneas de investigación se dirigen hacia el desarrollo de sistemas combinados, en los que se lleva a cabo simultáneamente la eliminación de NO_x y algún otro compuesto contaminante presente en la corriente gaseosa. Así por ejemplo el proceso DeNO_x-DeSO_x es un proceso innovador que permite eliminar simultáneamente los NO_x mediante el proceso SCR, y los SO_x, recuperando los óxidos de azufre como ácido sulfúrico que puede posteriormente ser utilizado por la industria química [11-15].

El azufre contenido en el carbón se encuentra en un 50% como pirita⁴, y el resto en estado orgánico, con una mínima fracción en forma de sulfatos. Luego, durante las combustión, prácticamente todo el azufre se oxida a SO₂, mientras que un 1 a 2% se emite en forma de SO₃.

⁴ *Pirita*: mineral del grupo de los sulfuros cuya fórmula química es FeS. Tiene un 53,4% de azufre y un 46,4% de hierro. Frecuentemente macizo, granular fino, algunas veces subfibroso radiado; reniforme, globular, estalactítico. También llamada "el oro de los tontos" o el "oro falso" por su parecido a este metal. Insoluble en agua, y magnética por calentamiento. Su nombre deriva de la raíz griega pyr (fuego).



- Figura 10: Roca de pirita en estado natural.-

La evolución del SO_2 varía según las condiciones en que se dio la combustión, por ejemplo, en una chimenea, si la temperatura de su base es relativamente alta, las cenizas básicas lo absorben y fijan como sulfito o sulfato.

Luego en la atmósfera se oxida a sulfitos y sulfatos, especialmente a sulfato amónico, dependiendo de la temperatura, humedad, intensidad de la energía solar presente, intensidad de los vientos y de las interacciones con otros compuestos allí presentes. Una de éstas últimas son las reacciones fotoquímicas donde se incluyen radicales como el hidroxilo (OH), vapor de agua (H_2O) y metil metóxido (CH_3O_2), los cuales actúan como oxidantes alcanzando velocidades de formación de SO_3 de hasta un 4% por hora.

Por otra parte, aparecen las reacciones fotoquímicas de oxidación del SO_2 en presencia de óxidos de nitrógeno y/o hidrocarburos, especialmente los alquenos, los procesos en medio acuoso debido al contenido de humedad en el ambiente atmosférico, que son favorecidos por las sales metálicas (Fe y Mn) y NH_3 , y las oxidaciones heterogéneas sobre las partículas sólidas que actúan como núcleos de condensación.

Los efectos en la salud humana y de los animales provocados por este gas abarcan afecciones en las vías respiratorias y gastrointestinales, mutaciones en microorganismos, entre otros. En los vegetales produce necrosis, pero el efecto más visible e inmediato se observa en las áreas urbanas y forestales con niveles altos de polución, lo cual es consecuencia de la formación de la lluvia ácida, que puede precipitar a grandes distancias del foco fijo de emisión de SO_2 .

Existen diferentes tipos de tecnologías operativas para reducir la emisión de los óxidos de azufre emisión al ambiente, que se dividen en tres categorías según su localización en el

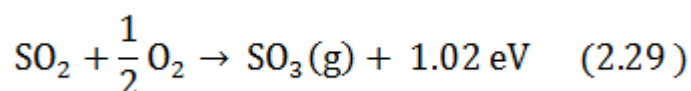
proceso de combustión. La primera es de precombustión, que abarca procesos físicos, como el simple lavado que elimina los compuestos más solubles, como son los sulfatos y procesos químicos, donde se eliminan principalmente los compuestos orgánicos que contienen azufre. Con una eficacia tradicional, con este proceso se puede eliminar hasta un 50% de azufre pirítico y un 30% del azufre total.

La segunda tecnología es durante la combustión, que comprende fundamentalmente la utilización de un lecho fluidizado donde se queman partículas de carbón en un lecho móvil formado por partículas finas de dolomita o carbonato de calcio, y el SO_2 queda retenido en la escoria en forma de sulfato. Las unidades trabajan a una presión entre 1200-1500 kPa y utilizan dolomita en lugar de carbonato cálcico, con el objeto de obtener una mayor eficiencia en la combustión.

La tercera categoría incluye los procesos de desulfuración en la postcombustión, donde se producen procesos ácido-base sobre materiales secos o húmedos. Allí, la inyección de dolomita o carbonato cálcico sin humedad da lugar a óxidos, sulfitos y sulfatos que son recolectados mediante precipitadores electrostático o ciclones. La eficacia no supera el 50% de la eliminación de los óxidos de azufre, además existe el problema del aumento de cenizas volátiles en salida. En los procesos húmedos se emplean carbonato cálcico e hidróxidos, aunque en ambos procesos existe un problema importante, ya que al oxidarse los sulfitos precipitan los sulfatos ácidos que son de difícil eliminación.

La ventaja proporcionada por la adición del hidróxido de calcio (debido a que aumenta la eficacia mediante la disminución de la formación de ácidos) disminuye debido a la mayor generación de desechos. Tanto es así que por cada tonelada de carbón son necesarios 200Kg de CaOH .

La reacción de oxidación del SO_2 en fase gaseosa es exotérmica, y su reacción estequiométrica es:



Para concentraciones relativamente bajas de SO_2 , se alcanzan conversiones superiores al 90% cuando la temperatura es superior el 773 K y a 973 K la conversión se reduce al 50%.

Hay otras tecnologías de adsorción en medio acuoso donde el material desechable puede ser regenerado, pero son excesivamente costosas debido al elevado gasto de energía que implican.

Otro proceso de reducción de SO_2 consiste en el proceso Allied, en el cual se emplea CH_4 para obtener S° . La reacción es llevada a cabo en la fase gaseosa sobre un catalizador y a 823-1023 K [15].

Dentro de los procesos de postcombustión se está implementando el desarrollo de materiales de alta superficie específica, como son los adsorbentes o catalizadores. Uno de ellos es el carbón activado, empleado en procesos que tienen una elevada generación de productos sin posibilidad de reutilización, además de permitir reutilizar los subproductos como materia prima en otros procesos industriales. Por ejemplo, el carbón activado se emplea para producir ácido sulfúrico a partir de la oxidación del SO_2 . Desde el punto de vista práctico, el estudio de los catalizadores para la oxidación de SO_2 y la consecuente producción de ácido sulfúrico ha sido la tecnología más desarrollada, aunque las mayores concentraciones de SO_2 oxidado llegan al 10-15%.

CAPÍTULO 3

DISEÑO METODOLÓGICO

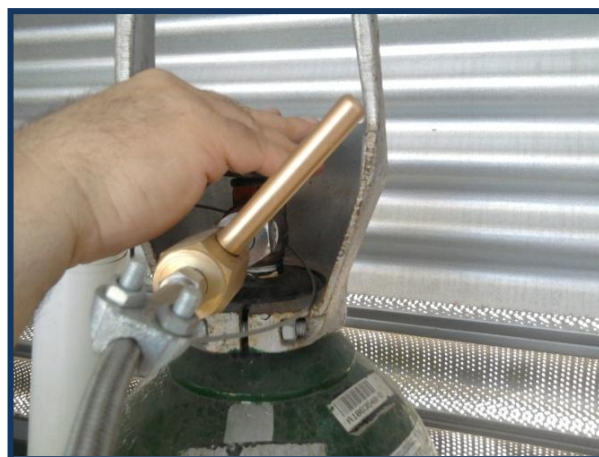
FASE EXPERIMENTAL:

Se estudiaron los óxidos de metales de transición del primer período, desde vanadio hasta níquel, soportados en alúmina.

Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de Rayos X, XPS y BET, determinándose su estructura cristalina, composición, superficie específica y volumen de poros. Luego, 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.

Todas las experiencias de Adsorción y Desorción a Temperatura Programada fueron realizadas sobre empleando el dispositivo experimental que se describe en la Figura 5. El mismo se compone de las siguientes secciones:

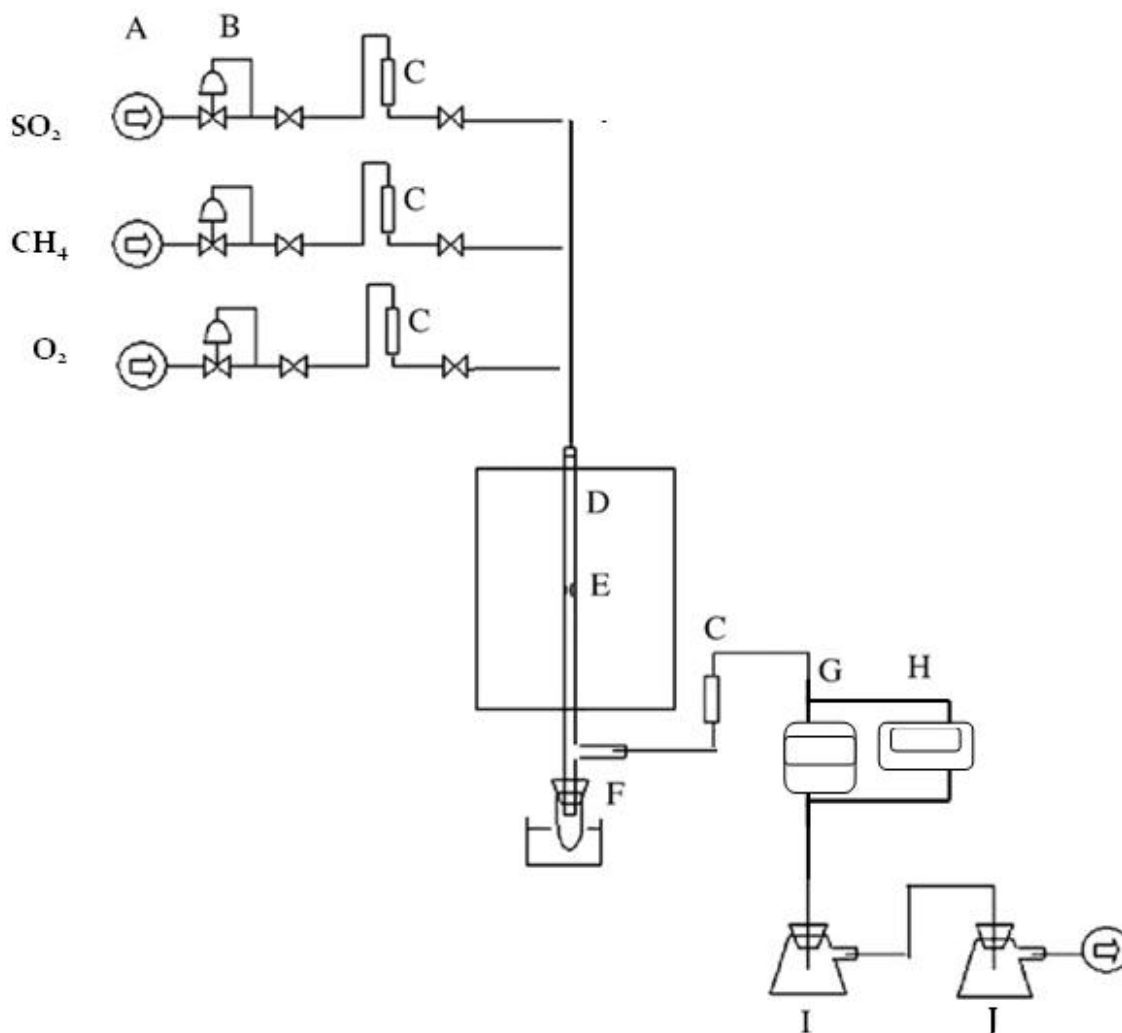
- **Suministro de gases:** Dentro del equipo de experimentación de hicieron circular los gases reactivos SO_2 , CH_4 y/u O_2 , cada uno en una concentración de 10ppm en N_2 . Se suministraron en forma individual desde un tubo de gas y se regularon mediante dos mecanismos: una válvula reguladora de caudal y un rotámetro con un rango de 50-500 ml/min. Además de hizo circular, para las experiencias de desorción, un flujo de N_2 también mediante un tubo de gas y dosificado por una válvula reguladora de caudal y un rotámetro de 50-500 ml/min.



- Figura 11: Válvula principal de suministro de gas reactivo.-

A – Suministro de reactivos
(10ppm gas /N₂)
B – Válvulas de seguridad
C – Rotámetro
D – Horno eléctrico vertical
E – Soporte para sustrato
F – Trampa de azufre

G – Medidor de SO₂ SafeLog 100
H – Medidor de CO₂.
I – Erlenmeyer con agua destilada
e indicador de pH
J -Erlenmeyer con Na(OH)



- Figura 12: Esquema del dispositivo experimental.-



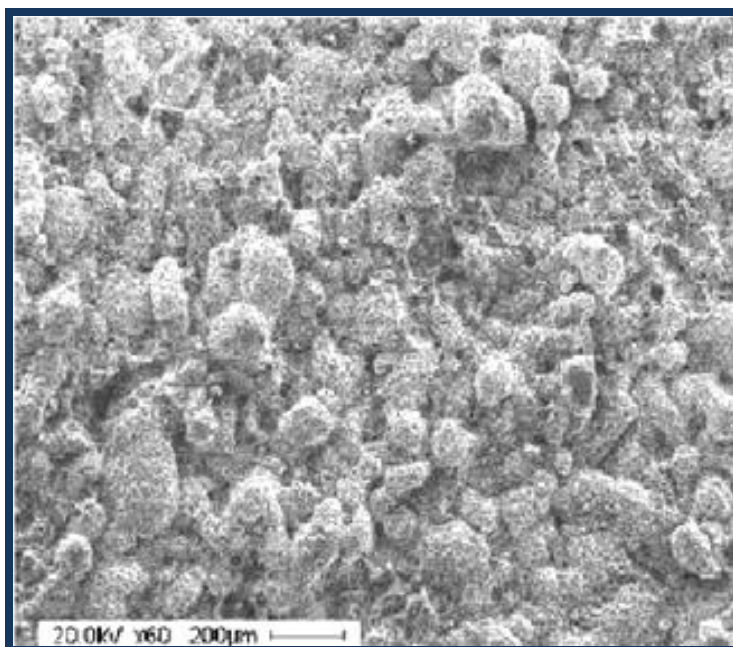
- Figura 13 (de derecha a izquierda, en el sentido de circulación de los gases): Válvula de seguridad y control de presión, llave de purga de seguridad y válvula de control de suministro de gas hacia el laboratorio. Debido a que los tubos de suministro se encuentran en un área de seguridad destinada exclusivamente a los mismos, los gases son transportados hacia el laboratorio por medio de conductos internos.-



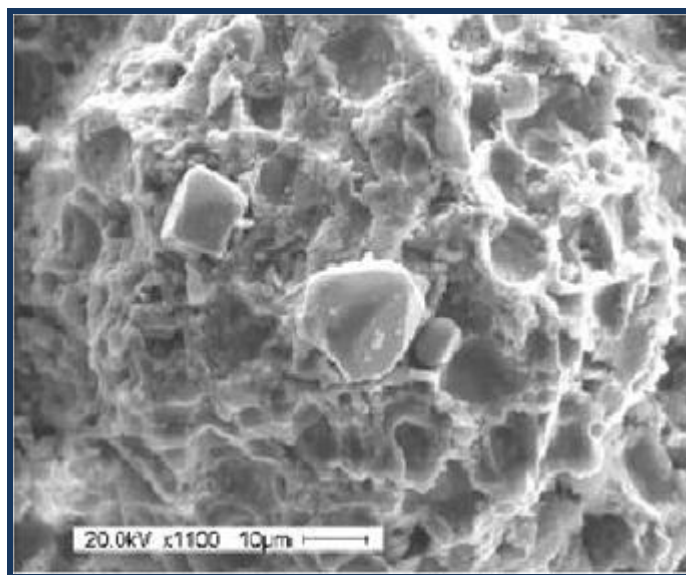
- Figura 14: Válvulas de seguridad y rotámetros de los tubos de reactivos en el laboratorio.-

■ **Sitio de reacción:** Se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por cuarzo y de forma tubular, de 0,6 cm de diámetro y 100 cm de largo y con dos muescas internas para soportar el relleno.

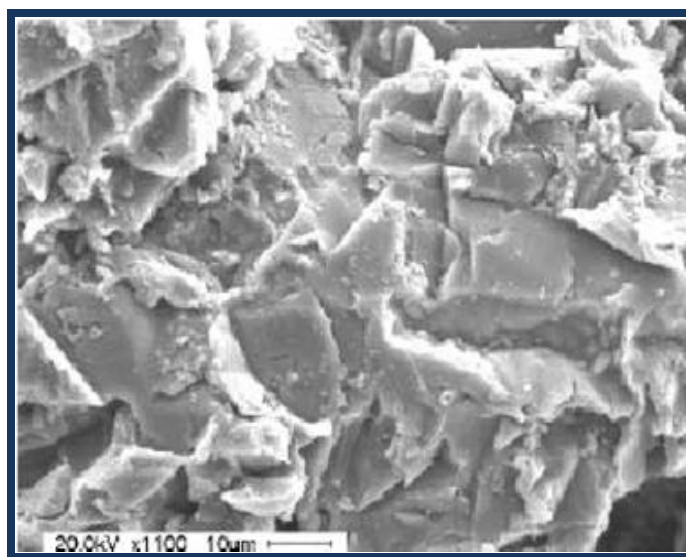
Previo al lecho se presenta la primera zona del reactor que es la zona de precalentamiento de los gases ingresantes. El mismo se dispuso dentro de un horno vertical con sección circular y aberturas superior e inferior para extraer para limpiar y recargar y colocar luego el tubo de reacción. El horno es regulable hasta 1473 K mediante un termopar de hierro constantán. Allí se tiene la segunda zona que es la zona de reacción, sección del tubo donde se ubica, sobre las muescas y entre dos capas de lana de cuarzo, el óxido soportado en alúmina.



- Figura 15: Imagen SEM de la superficie del óxido de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, aumento X60. –



- Figura 16: Imagen SEM de la superficie del óxido de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, aumento X1100. –



- Figura 17: Imagen SEM de la superficie del óxido de Al_2O_3 , aumento X60. –



(a)



(b)

- Figura 18: (a) Catalizador Cr_2O_3 sin soportar. (b) Catalizador soportado y calcinado luego de ser utilizado en el dispositivo experimental, junto a la lana de cuarzo sobre la cual se dispone en el tubo de cuarzo.-



- Figura 19: Catalizador soportado en Al_2O_3 antes de ser utilizado en una experiencia.-



- Figura 20: Horno eléctrico vertical a temperatura programada.-

■ **Zona de medición de concentración de SO_2 y CO_2 :** Esta zona externa consiste en dos registradores de gases que se conectan en paralelo a la zona de descarga. Uno de éstos detecta la concentración de SO_2 ; es un analizador de celda electroquímica específica SafeLog 100, Quest Technologies.

Un sensor infrarrojo detecta CO_2 , modelo TES-1370 NDIR con un rango de medición de 1 a 6000ppm. Luego la corriente se hizo burbujear en un frasco lavador con agua destilada para verificar la posible presencia de trióxido de azufre. Y por último se hizo burbujear la misma en una solución de hidróxido de potasio diluida, con el objeto de retener el dióxido de azufre remanente y evitar así la contaminación del aire presente en el laboratorio.



- Figura 21: Medidor de CO_2 TES-1370 NDIR con sensor UV y rango de medición de 0.1-6000ppm.-



- Figura 22: Medidor de SO_2 SafeLog 100, Quest Technologies, de celda electroquímica y rango de medición de 0.1 - 50ppm. –

■ **Preparación de muestras:** El soporte para los óxidos es gamma alúmina, la cual fue secada a 378 K durante 10 hs y luego calcinada a 873 K. Luego, los óxidos de prepararon en un balón en solución acuosa de nitratos, para luego ser impregnados en un rotavapor sobre su soporte previamente preparado. Las sales reactivas empleadas son:

- Cromo: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca FLUKA
- Manganeso: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, marca PANREAC
- Hierro: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Níquel: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca MERCK
- Metavanadato de Amonio: NH_4VO_3 , marca ALDRICH
- Acetato de Cobalto: $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, marca VENTRON
- Heptamolibdato de Amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, marca ALDRICH

La masa de Cr_2O_3 estuvo calculada en un 10% sobre alúmina. El rotavapor empleado en la impregnación es de marca Büchi, modelo Waterbath B – 480, evaporando el agua a 343 K y bajo vacío (-0,7 Bar).

Luego de la evaporación, se secó a 378 K en una estufa durante 10 horas y se efectuó la calcinación en una mufla Carbolite a 873 K durante 4 horas y con un coeficiente de variación de temperatura (rampa) de 10 K/min en crisol de porcelana tapado.

FASE TEÓRICA:

El programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package) es un código que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos. Los trabajos de cálculo realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Las ecuaciones de Kohn-Sham [10,16] se resolvieron utilizando Pseudopotenciales (PAW) y ondas planas de hasta 400 eV, mediante un ciclo de auto-consistencia y un esquema de diagonalización de la matriz iterativo.

Para organizar los cálculos, cada uno de ellos se desarrolló y se describió en un conjunto de archivos dispuestos en un directorio [1]. Tales archivos son:

- **INCAR:** es el archivo de entrada central de VASP. Determina las tareas a realizar y el modo en que se deben realizar. Puede contener una gran cantidad de parámetros.
- **STOPCAR:** permite detener el desarrollo del cálculo. Por lo tanto, los resultados obtenidos pueden no ser convergentes.
- **OSZICAR:** brinda información sobre la velocidad de convergencia y sobre la iteración o “paso” actual.
- **POTCAR:** contiene los pseudopotenciales para cada especie atómica involucrada en el cálculo. También contiene información acerca de los átomos, como por ejemplo su valencia y la energía de la configuración de referencia para la cual se creó el pseudopotencial. Con este archivo POTCAR no es necesario especificar de valencia y de la masa en el archivo INCAR. También contiene un punto de corte de energía predeterminada.
- **KPOINTS:** contiene las coordenadas de los puntos k y el tamaño de malla para la creación de la red en la cual se disponen los átomos del sistema.
- **OUTCAR:** contiene los resultados finales, tales como la energía de adsorción del sustrato sobre el adsorbato, la frecuencia vibracional del sistema y las energías por unidad de área sobre cada átomo (eV/Å).

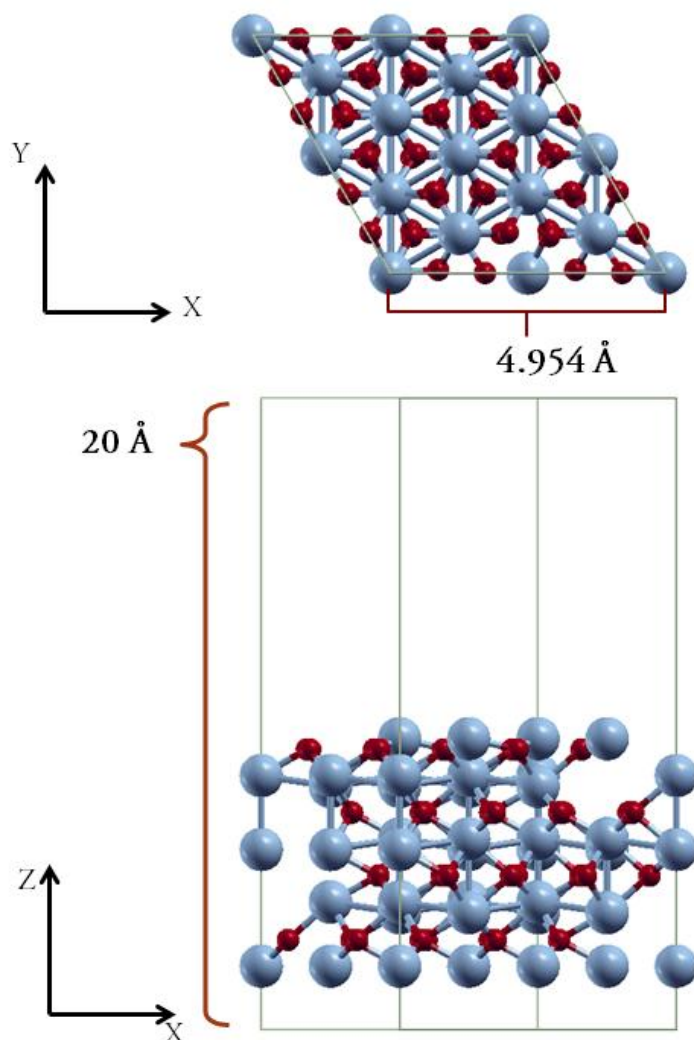
- **WAVECAR:** almacena las funciones de onda finales. Ofrece además excelentes funciones de onda de partida para un trabajo de continuación. Es compatible con CONTCAR. Los archivos WAVECAR, CHGCAR y CONTCAR pueden utilizarse para un trabajo dinámica molecular.
- **IBZKPT:** es compatible con el archivo KPOINTS. Contiene las coordenadas de los puntos k se puede copiar a los KPOINTS de archivos para ahorrar tiempo.
- **CONTCAR:** se escribe luego de realizarse cada paso y al finalizar el cálculo. Contiene las dimensiones de la supercelda y las posiciones en coordenadas fraccionarias de cada uno de los átomos que compone el sistema, para última etapa de iteración.
- **CHGCAR:** contiene los vectores de la red, las coordenadas atómicas, la densidad de carga total, y los pseudopotenciales, y dos conjuntos de datos (el primer grupo se compone de la carga total densidad y el segundo de la densidad de la magnetización).
- **CHG:** contiene los vectores de la red, las coordenadas atómicas y la densidad de carga total.
- **EIGENVAL:** Para simulaciones dinámicas, este archivo incluye funciones de onda compatibles con CONTCAR.
- **DOSCAR:** contiene los "número de estados por cada celda unitaria".
- **PCDAT:** contiene la función de correlación.
- **XDATCAR:** incluye la configuración iónica para cada paso o iteración del cálculo.

La convergencia de cada uno de los cálculos realizados se logró cuando las fuerzas de los iones llegaron a ser menores de 0.03 eV/\AA .

En base a esta metodología, se llevó a cabo el cálculo de las geometrías de adsorción individual y en simultáneo de las moléculas de SO_2 , CH_4 y O_2 sobre el sustrato de Cr_2O_3 (0001), junto con la barrera de energía para la desorción de cada una de las moléculas de reactivo y producto de la reacción estudiada. Para este fin, se dispuso cada una de las mismas a diferentes distancias y posiciones sobre la superficie.

Se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr_2O_3 (0001), luego se llevó a cabo el corte de la misma y se envió a optimizar, con la finalidad de generar una superficie estable, que será la adsorbente de los sustratos en estudio. La elección de esta cara radica en el hecho de que Cr_2O_3 en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973 K.

Este resultado se basa en estudios de Difracción de Rayos X (XRD) realizados en el presente trabajo, para 10 muestras de una masa de Cr_2O_3 de 0,100g, luego de haber sido sometidas a una temperatura de 973 K durante 12 horas.



- Figura 23: Supercelda empleada en los cálculos DFT que incluye la estructura cristalográfica del Cr_2O_3 y la superficie (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 se compuso por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å. Sin embargo, de aquí en más se denomina capa a cada una de las compuestas por un sólo tipo de átomo.

En un comienzo se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada, con el fin de luego emplear estos resultados en los trabajos de cálculo siguientes:

- SO_2 sobre Cr_2O_3 (0001),
- CH_4 sobre Cr_2O_3 (0001),
- O_2 sobre Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo.

Sobre los resultados correspondientes a las geometrías más estables, se adsorbieron moléculas de las mismas especies. Estos sistemas estudiados son:

- SO_2 sobre O_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo,
- CH_4 sobre O_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo,
- O_2 en estado molecular y disociativo sobre SO_2 , adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001).

En una primera etapa, los trabajos fueron realizados mediante pseudopotenciales basados en la Aproximación de Densidad Local (LDA)[4]. Luego, con la finalidad de lograr una mayor precisión, se emplearon pseudopotenciales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de determinar la mejor superficie para capturar SO_2 , se caracterizaron los óxidos de los siguientes metales de transición soportados en alúmina: Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo. El $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ resultó ser el mejor adsorbente, el cual además oxida, mediante este compuesto y en presencia de O_2 , el gas CH_4 para obtener CO_2 .

Su uso se justifica además por su resistencia térmica, mecánica y su posibilidad de regeneración. En las chimeneas industriales, la reducción del SO_2 ocurre por reacción con CH_4 , a la vez que este último es oxidado a CO_2 por el O_2 . Por este motivo ambos se emplean como reactivos. Esta conversión es de gran importancia a nivel ambiental debido a que cada molécula de CH_4 contamina como si se emitieran 21 moléculas de CO_2 a la atmósfera. Por lo tanto, al emitir CO_2 en su lugar, se provoca un efecto contaminante 21 veces menor.

A continuación, se presenta una descripción general de los óxidos de metales de transición estudiados, junto con la caracterización experimental de cada uno de ellos mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Fotónica de Rayos X (XPS) y Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).

DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LOS ÓXIDOS DE TRANSICIÓN ESTUDIADOS

ÓXIDO DE COBALTO (Co_2O_3)



■ **Características físicas y químicas:** Este óxido es un polvo cristalino negro, insoluble en agua, pero es soluble en ácidos concentrados, y de peso molecular de 165.88 g/mol. El estado de oxidación +3 es el más prolífico y produce una gran variedad de complejos cinéticamente inertes. Si se somete a una temperatura de 1118K o más, un porcentaje se reduce a CoO , el cual depende de la temperatura y de la duración de la combustión.

- Figura 24: óxido de Cobalto en estado mineral.-

■ **Función en la industria:** Sus sales se emplean como colorantes de porcelana y vidrio, en baterías, como catalizadores, y en materiales magnéticos. El azul de cobalto es un pigmento fabricado a partir de esmalte, que se obtiene del vidrio en polvo que contiene óxido de cobalto.

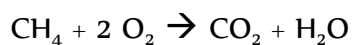
El óxido de cobalto es peligroso para el ambiente y nocivo por ingestión; puede provocar sensibilización por contacto con la piel y es tóxico para los organismos acuáticos y los seres humanos produciendo efectos negativos a largo plazo. Al igual que la exposición a otros metales tóxicos como el arsénico, el cadmio, el plomo y el mercurio, es carcinógeno. Cuando el cuerpo se expone a estos metales, se produce una perturbación de la homeostasis que causa estrés oxidativo, daño en el ADN y enfermedades degenerativas graves.

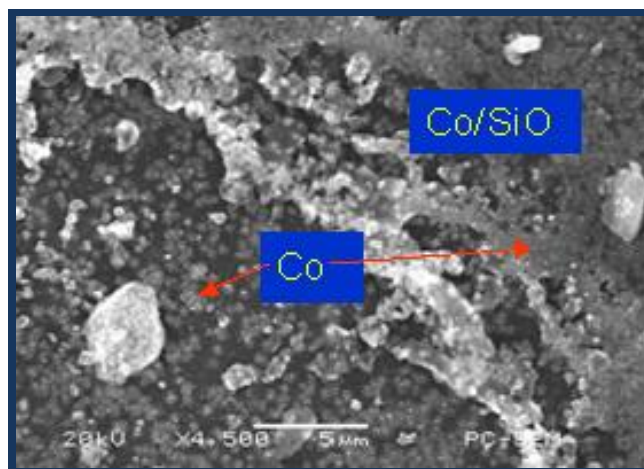


- Figura 25: Óxido de Cobalto.-

Se emplea en aleaciones, compuestos cristalinos y soportes para grabación magnética [16].

- **Aplicación en el control de emisiones de gases a la atmósfera:** El óxido de cobalto se emplea como catalizador en la reacción de oxidación del metano. La temperatura de conversión es de 873 K. La reacción es la siguiente:





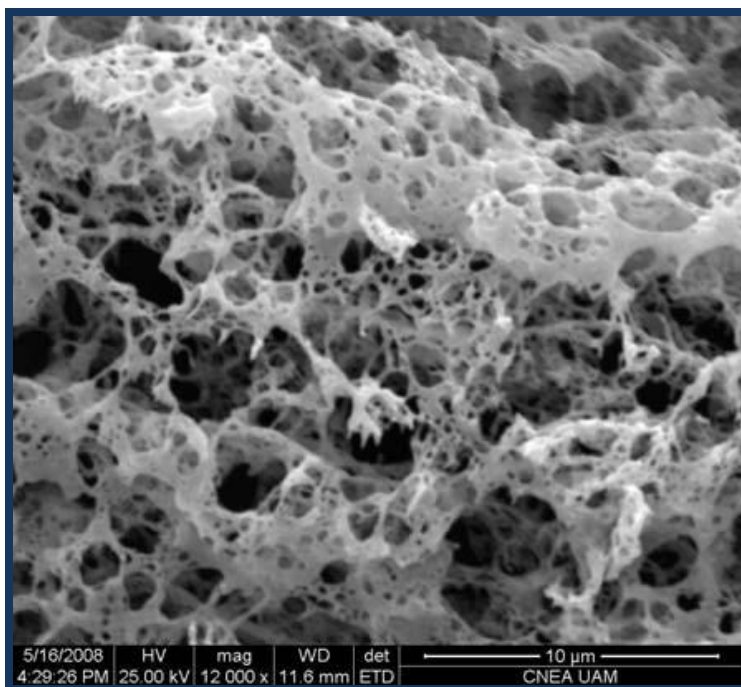
-Figura 26: Imagen de barrido microscópico de una superficie de lecho de Co soportado en SiO₂.-

Recientemente se encontró la posibilidad de usar gas natural como agente reductor en la Reducción Catalítica Selectiva (RCS) de los óxidos de Nitrógeno (NO_x) empleando zeolita ZSM-5 intercambiada con cobalto (Co-ZSM-5) [17].

Esta reacción podría encontrar aplicación como un método de control de NO_x en vehículos que operan con gas natural y exceso de aire, así como en centrales generadoras de potencia, calderas industriales y otros procesos de combustión.



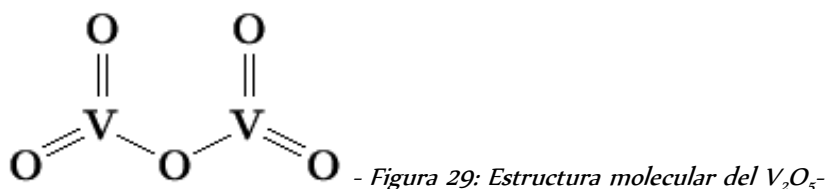
- Figura 27: mineral ferrietita en estado natural. pertenece al grupo de las zeolitas.-



- Figura 28: Micrografía MEB del polvo Co_3O_4 .-

PENTÓXIDO DE VANADIO (V_2O_5)

- **Características físicas y químicas:** Es de color amarillo naranja y densidad relativa de 3.357g/cm^3 . No es soluble en alcohol etílico anhidro pero se puede disolver en ácidos o álcali. El peso molecular relativo es 181.88 g/mol . Puede ser usado para producir aleación vanadio-hierro y aleación del vanadio-aluminio en industria metalúrgica.



- **Función en la industria:** Los catalizadores de óxido de vanadio (V_2O_5) soportados juegan un papel trascendental dentro de la industria química, ya que poseen una elevada selectividad en varias reacciones catalíticas, tales como la oxidación selectiva del o-xileno a anhídrido ftálico, la oxidación de metanol, alcanos y olefinas, oxidación y amoxidación⁵ de hidrocarburos aromáticos.



Son además utilizados como colorantes en el teñido e industria de cerámica y como material principal para producir un catalizador para ácido sulfúrico. Se emplea como inhibidor en la corrosión de equipos en la industria petroquímica y en el control de la corrosión de la tubería.

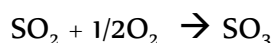
- Figura 30: V_2O_5 en estado natural.-

⁵ Amoxidación: reacción de amoníaco y oxígeno con cualquier compuesto orgánico.

También es empleado en la síntesis de anhídrido maleico y ácido sulfúrico. En esta última reacción redox, el azufre se oxida de +4 a +6, y el vanadio se reduce de +5 a +3, regenerándose por oxidación con el aire.

Otra utilidad es su función como catalizador en la deshidrogenación oxidativa de parafinas [18]. Los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 no son los preferencialmente utilizados para dispersarlo, ya que el primero tiene carácter ácido y el segundo tiene baja capacidad de dispersión.

■ **Aplicación en el control de emisiones de gases a la atmósfera:** Permiten llevar a cabo la oxidación y retención del SO_2 mediante el armado de un lecho catalítico donde se encuentra el catalizador finamente dividido sobre un soporte adecuado, con el fin de ofrecer una superficie eficaz máxima. El proceso se da en condiciones óptimas siempre que la temperatura sea de unos 673 K. La reacción es la siguiente:



El $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ es utilizado en la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno a amonio y agua, además de la oxidación de n-butano ($n\text{-C}_4$), también, en la descomposición de contaminantes aromáticos clorados.

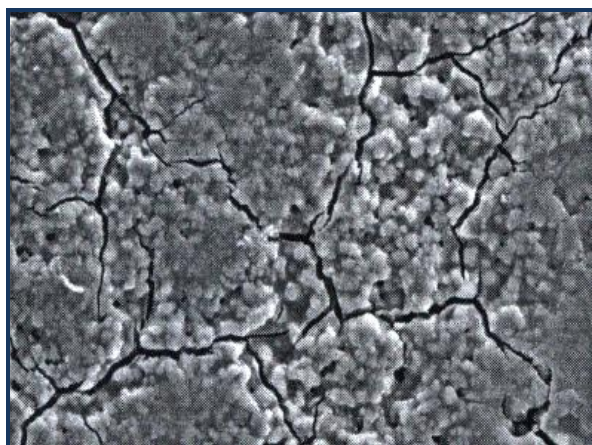
El mantenimiento durante largos periodos de tiempo de los catalizadores de óxidos de vanadio en el conducto de salida de gases de una central térmica produce una importante pérdida de su actividad catalítica. Esta desactivación es consecuencia de la suma de varias causas, de las cuales el envenenamiento por arsénico es la más importante.

Los primeros sistemas de reducción de emisiones de NO_x desarrollados para el proceso de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) fueron utilizados industrialmente en plantas de ácido nítrico y en centrales térmicas, con la finalidad de retener las altas concentraciones de NO_2 en las emisiones de este tipo de plantas. Sin embargo, la ausencia de SO_x y partículas en suspensión en estas emisiones permitieron emplear además otro tipo de catalizadores monolíticos basados en alúmina.

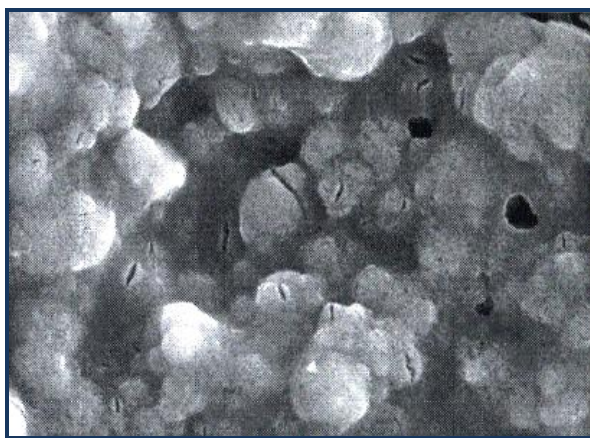
A pesar de todo, la presencia de trazas de óxidos de azufre en este tipo de emisiones gaseosas ha obligado a prescindir de los catalizadores soportados en alúmina u óxido de hierro ya que los óxidos de azufre pueden reaccionar fácilmente con estos soportes a las temperaturas de operación, 473-673 K, formando sulfato de aluminio o de hierro respectivamente, desactivando y destruyendo de este modo el catalizador.

El V_2O_5 es el responsable de la reducción de los NO_x , pero también promueve la oxidación no deseable del SO_2 a SO_3 . Por tanto, el contenido de este catalizador se mantiene generalmente en valores bajos (alrededor de un 2 % en peso), reduciéndose alrededor del 1 % en peso en aplicaciones de alto contenido en azufre. Además, en el proceso innovador llamado De NO_x -De SO_x para eliminar este tipo de gases permite eliminar simultáneamente los NO_x mediante el proceso SCR, y los SO_x , recuperando los óxidos de azufre como ácido sulfúrico que puede posteriormente ser utilizado por la industria química. Aquí, es necesario trabajar a temperaturas superiores a 703 K.

Según Josep P. Dhun y col. [19], quien comparó la reactividad para la oxidación del SO_2 en los óxidos de vanadio, hierro y cromo entre otros, concluyó que el V_2O_5 tiene un mayor potencial redox para oxidar este gas. Luego continúa, en orden decreciente, el Fe_2O_3 , y el Cr_2O_5 . La frecuencia de cambio de oxidación del adsorbato es independiente del grado de cubrimiento del catalizador sobre su soporte y sin interacciones sinérgicas, empleándose en este caso, TiO_2 y K_2O/TiO_2 .



(a)



(b)

- Figura 31: Microfotografías de barrido electrónico a diferentes aumentos del V_2O_5 soportado en TiO_2 : (a) aumento de 500x, (b) aumento de 3000x.-

ÓXIDO DE CROMO (Cr_2O_3)

- **Características físicas y químicas:** El cromo es un elemento común y ocupa el lugar 21 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Su masa atómica es 51,996 g/mol; su punto de fusión es de 1.130 K, su punto de ebullición de 2.945 K y su densidad 7,2 g/cm³. El límite de exposición en los seres humanos es de 5 microgramos por metro cúbico. Su mena más importante es la crocoita, $FeO \cdot Cr_2O_3$, que es un mineral de color anaranjado amarillento, utilizado como pigmento en la industria. El mismo se extrae por reacción con aluminio a alta temperatura.



- Figura 32: Crocoita hallada en una mina de Tasmania, Australia.-

En las sales crómicas y en la cromita, el cromo tiene una valencia de +3. La mayoría de estos compuestos son de color verde, pero algunos son de color rojo o azul.

El óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) es un sólido verde, semiconductor y antiferromagnético que se prepara por descomposición térmica del dicromato de amonio.

■ **Función en la industria:** Más de la mitad de la producción total de cromo se destina a productos metálicos, y una tercera parte es empleada en refractantes.

Además el cromo está presente en diversos catalizadores importantes. Principalmente se utiliza en la creación de aleaciones de hierro, níquel o cobalto, dado que se consigue aumentar la dureza y la resistencia a la corrosión de la aleación. En los aceros inoxidable, constituye el 10% de la composición final. Debido a su dureza, la aleación de cromo, cobalto y wolframio se emplea para herramientas de corte rápido de metales (en aleación con hierro se forma el acero inoxidable) [20].

■ **Aplicación en el control de emisiones de gases a la atmósfera:** El SO_2 es el contaminante gaseoso que más se emite a la atmósfera. Los procesos industriales que más contribuyen a la presencia de compuestos SO_x en la atmósfera mediante su emisión desde las chimeneas son la calcinación de minerales de azufre, la refinación del petróleo, la producción de H_2SO_4 y la de coque a partir de carbón.

En las chimeneas industriales la reducción del SO_2 ocurre por reacción con metano (CH_4). La presencia de oxígeno (O_2), también existente en las mismas, modifica las condiciones de reducción del SO_2 . Los métodos de reducción de los niveles de SO_2 emanados por chimeneas industriales se dividen en desechables, regenerativos y procesos secos. Como el SO_2 es un gas ácido, casi todos los procesos utilizan una solución material alcalina. Por lo tanto, se deshacen del azufre eliminándolo en forma de algún lodo residual del tipo de calcio.

Es por este motivo que es fundamental tener en cuenta la tecnología de reducción de SO_2 mediante el empleo de catalizadores de lecho fijo, uno de ellos es el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. En estudios anteriores [21] se determinó que la retención de SO_2 sobre la superficie del trióxido de cromo (Cr_2O_3) es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos y un proceso de óxido reducción del ión metálico. Además las propiedades de este óxido facilitan la reacción de reducción del SO_2 , una vez completada la quimisorción.

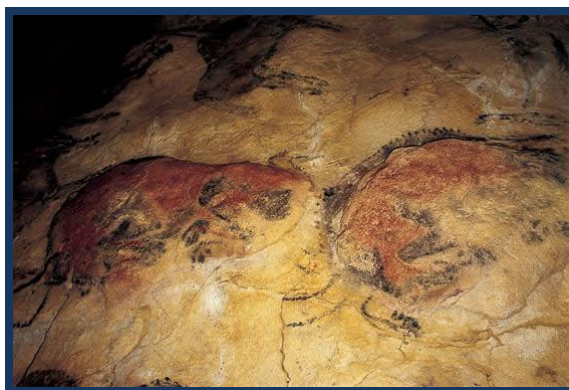
ÓXIDO DE MANGANESO (Mn_2O_3)

- **Características físicas y químicas:** Se presenta en forma de polvo de color pardo a negro, insoluble en agua, de densidad próxima a 4.8 g/mol. Es un óxido básico. Es activo desde los 423 K. Además por la estabilidad, el bajo costo y la alta selectividad a CO_2 hacen que este óxido constituya un sistema catalítico para la oxidación de propano con una efectividad cercana a 100%.



- Figura 33: Óxido de Manganese sobre Calcita.-

- **Función en la industria:** Se utiliza como colorante en la industria textil, de alfarería o en la industria del vidrio, en la preparación de secantes (linoleato de manganeso), como catalizador en química inorgánica para la obtención de ácido nítrico, o en química orgánica, para la producción de quelatos. Se emplea en la producción de ferrita o cerámica magnética, la cual es incluida en los imanes permanentes o temporales destinados a televisores, teléfonos y circuitos electrónicos de computadoras.

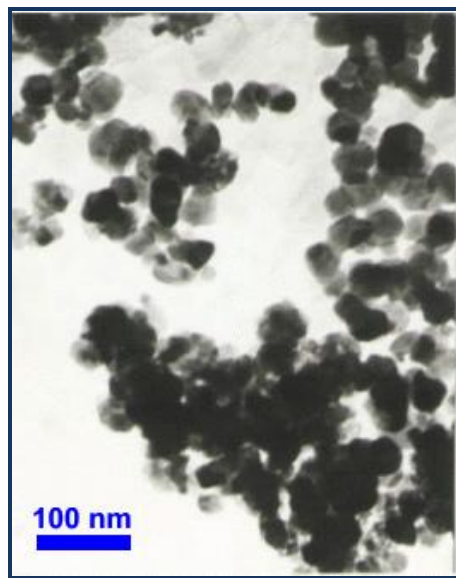


- Figura 34: Se halló óxido de Manganese en pinturas rupestres en cuevas de Asturias y sur de Francia .-

Además, dentro de la industria agroquímica, se emplea como materia prima en la elaboración de fertilizantes debido a que no quema las raíces de los cultivos. Es un complemento para la dieta de alimentos balanceados destinados al ganado bovino y avícola por su aporte en el aumento de la resistencia de los huesos [22].

- **Aplicación en el control de emisiones de gases a la atmósfera:** La técnica de eliminación de NOx más importante en este último caso es la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) empleando como agente reductor amoníaco [11,12,23]. Algunos catalizadores SCR son Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, depositados sobre soportes como Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , carbón activo, etc. Los catalizadores de óxidos de manganeso presentan una elevada actividad catalítica para la SCR de NOx a baja temperatura, muy superior a la de otros catalizadores soportados sobre carbono descritos en la literatura. Además, la selectividad hacia la formación de N_2 obtenida es superior al 90% para temperaturas inferiores a 443 K.

El MnO_2 se emplea además como catalizador en la obtención de algunos productos y como ayuda en otros casos en algunos procesos, como por ejemplo en los barnices y pinturas.



- Figura 35: Imagen microscópica de Mn_2O_3 -

ÓXIDO DE HIERRO (III) U ÓXIDO FÉRRICO (Fe_2O_3)

- **Características físicas y químicas:** Es un polvo rojo sólido, que tiene una densidad de $5,242 \text{ g/cm}^3$, es insoluble en agua y tiene punto de fusión a 1104 K y punto de ebullición a 3141 K . Tiene varias formas estructurales, como son la α -estructura del corindón y γ -estructura tipo espinela. No posee brillo metálico ni conduce la electricidad. La variedad de colores que posee, como son el azul, verde y el violeta se debe principalmente a la habilidad del hierro de cambiar sus electrones en el penúltimo nivel de energía con modificación en el spin⁶.



- Figura 36: óxido de hierro.-

- **Función en la industria:** El óxido del hierro (III) es de uso frecuente en dispositivos de almacenaje magnético. También se emplea en la tinta magnética.

El óxido del hierro (III) también se utiliza en la producción del hierro puro en un alto horno, como pigmento de lacas y pinturas y para el uso en cosméticos.

⁶ *Espín:* propiedad física de las partículas subatómicas, por la cual toda partícula elemental tiene un momento angular intrínseco de valor fijo. De este modo, cualquier observador, al hacer una medida del momento angular, detectará inevitablemente que la partícula posee un momento angular intrínseco total, difiriendo observadores diferentes sólo sobre la dirección de dicho momento no sobre su valor. El espín proporciona una medida del momento angular y de la acción, intrínseco de toda partícula.

Se emplea en el campo de la biomedicina. Puede ser utilizado como agentes del contraste en proyección de imagen de resonancia magnética, para transporte magnético controlado de productos farmacéuticos, y como localizador en termoterapia donde el tejido fino es etiquetado por los nanopartículas del óxido del hierro, entre otros usos.

- **Aplicación en el control de emisiones de gases a la atmósfera:** Se emplea en el Proceso Bosch-Haber, patentado por Fritz Haber en 1910, que consiste en reaccionar N_2 e H_2 para formar NH_3 . La dificultad de esta reacción radica en romper los enlaces triples mediante los que se unen los dos átomos de N_2 . Este inconveniente se resuelve mediante la aplicación de un catalizador de hierro.

Como se ha comentado anteriormente, los sistemas de reducción de emisiones de NO_x fueron utilizados industrialmente en plantas de ácido nítrico y a continuación en centrales térmicas, los cuales incluían catalizadores soportados en alúmina u óxido de hierro. Pero dicha tecnología tuvo que ser reformada debido a la presencia de trazas de óxidos de azufre en los efluentes a tratar en las Centrales Térmicas convencionales que utilizan combustibles con contenidos altos en azufre, ya que los óxidos de azufre pueden reaccionar fácilmente con estos soportes a las temperaturas de operación, 473-673 K, formando sulfato de aluminio o de hierro respectivamente y desactivando el catalizador.

ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO)

- **Características físicas y químicas:** El óxido de níquel negro es un polvo gris – negro, prácticamente insoluble en el agua y poco soluble en los ácidos en frío. Sin embargo, en caliente, se vuelve soluble en HCl o en H_2SO_4 . Su masa molar es 74.69 g/mol, con una densidad de 6.67 g/cm³, punto de fusión de 2257 K.
- **Función en la industria:** El óxido de níquel negro, se usa mucho en la fabricación de acumuladores Edison para la preparación de los electrodos. Su empleo en la industria y su manipulación como materia prima debe considerar medidas de precaución extrema, dado a que este compuesto provocar cáncer por inhalación, sensibilización en contacto con la piel y causar además efectos negativos para el ambiente acuático.



- Figura 37: óxido de níquel en estado mineral.-

Como catalizador, el níquel Raney está compuesto por granos muy finos de una aleación de níquel-aluminio. Se usa en muchos procesos industriales, como es en la hidrogenación industrial de algunos aceites vegetales, en una gran variedad de síntesis orgánicas, generalmente hidrogenaciones, gracias a su estabilidad y gran actividad catalítica a temperatura ambiente.

Un ejemplo de síntesis orgánica es la reducción de compuestos con enlaces múltiples (insaturados), como alquinos, alquenos, nitrilos, dienos, compuestos aromáticos y carbonilos. Además reduce enlaces heteroatómicos, como el enlace N-O del grupo nitro NO_2 y las nitrosaminas. También se emplea en la alquilación reductiva de las aminas y en la aminación de los alcoholes. Además de su papel como catalizador, el níquel Raney puede usarse como reactivo para desulfurar compuestos orgánicos, como los tioacetales que pueden reducirse a hidrocarburos [24-26].

■ **Aplicación en el control de emisiones de gases a la atmósfera:** Existe una tecnología relacionada con el proceso SCR que consiste en un sistema catalítico de doble función para reducir los NO_x con amoníaco y oxidar el CO. Se utilizan combinaciones de sistemas clásicos SCR junto con sistemas basados en metales nobles que son muy activos y ampliamente utilizados para oxidar el CO.

Uno de los catalizadores con mayor potencial comercial para su descomposición catalítica es el NiO-CoO-ZrO_2 . Esta tecnología catalítica es el mejor método de depuración para la eliminación no sólo de los óxidos de nitrógeno sino también de otros contaminantes atmosféricos.

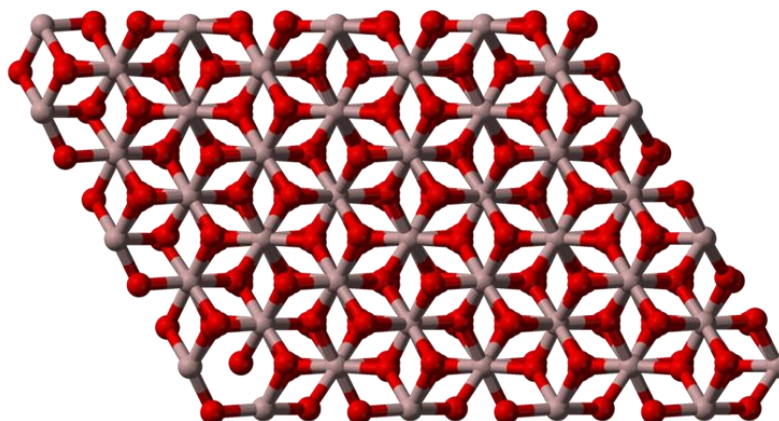
ALÚMINA (Al_2O_3)

- **Características físicas y químicas:** El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón, el cual se utiliza como abrasivo. Ciertas piedras preciosas, como el rubí, el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por trazas de óxidos de metales pesados. Se halla también en forma de óxidos hidratados, que son componentes de la Bauxita y la laterita (esta consta principalmente de hidróxidos de Al, Fe y sílice), y su peso específico de 3.95 g/mol.

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño diminuto. Los tamaños mayores de los granos se forman de numerosos cristales, formando una estructura octaédrica que incluye 6 grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro. Algunas veces el aluminio es sustituido por hierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una hoja o lamina conocida como hoja de alúmina u octaédrica [27].



- Figura 38: alúmina del tipo corindón en estado natural originaria de Brasil, medidas: 2x3 cm .-



- Figura 39: geometría cristalográfica de la alúmina, representada mediante cálculos DFT.-

La Tabla 2 resume las características por las cuales los óxidos de aluminio son aptos para ser utilizados como catalizadores sólidos simples o como componentes de catalizadores compuestos:

- Tabla 2: Características físicas de los óxidos de aluminio.-

| Características generales | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| Densidad | 3.80 g/cm ³ |
| Dureza: 1350 HV10 | |
| Coef. Expansión | 7.9 10 C ⁻¹ |
| Conductividad | 24 W/mK |
| Propiedades Eléctricas | |
| Constante Dieléctrica | 9.0-10.1 |
| Resistencia Dieléctrica | 10 - 35 kV mm ⁻¹ |
| Resistividad de Volumen a 298 K | >10 ¹⁴ Ohmcm |
| Propiedades Físicas | |
| Absorción de Agua – saturación (%) | 0.000 |
| Densidad | 3.9 g /cm ³ |
| Porosidad Aparente (%) | 0.000 |

| Propiedades Térmicas | |
|--|--|
| Calor Especifico a 298 K | 850-900 J K ⁻¹ kg ⁻¹ |
| Temperatura Máxima de Utilización Continua | 1973 K |
| Dilatación Térmica, 293-1273 K | 8 x 10 K ⁻¹ |
| Conductividad Térmica a 298 K | 26-35 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

■ **Función en la industria:** La alúmina es un material cerámico cuya dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo, que es de las más antiguas, y rentables. Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de arcillas y barnices, impartiendo resistencia y aumentando su temperatura de maduración. A continuación se describe su función en los procesos industriales en base al tipo de alúmina utilizado:

- **Alúmina activada o adsorbente:** la alúmina activada es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos. Una de las aplicaciones más importantes que tienen estas sustancias es la desecación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire. Tiene buenas propiedades de adsorción de fluoruros del agua, siendo así el material adsorbente más empleado para este fin. Se aplican también en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en etileno, entre otras.

Los óxidos de molibdeno, cromo y vanadio que impregnan la alúmina activada son buenos catalizadores de la deshidrogenación, como en la conversión de butano en butadieno, así como la deshidrogenación ciclizante, fuente de tolueno y otros hidrocarburos aromáticos. Los metales de actividad catalítica, como el níquel, el hierro, el cobalto y el platino, se emplean con soporte de alúmina con el fin de elevar su potencia de hidrogenación y de síntesis.

-**Alfa Alúmina (α , corindón):** Se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico. A causa de la gran proporción de alúmina que contiene la bauxita, y de que se puede refinar económicamente, esta es la principal sustancia comercial de que se obtiene este tipo de alúmina. Se puede producir α -Alúmina sin otras fases cristalinas cuando por varias horas se calienta cualquiera de las alúminas hidratadas puras o γ -Alúmina a 1523 K o más. Esta variedad tiene una multitud de aplicaciones en la industria y se producen diversas calidades conforme la necesidad. Uno de los caracteres notables es su dureza, 9 de la escala

de Mohs⁷; por consiguiente, puede servir bien como abrasivo. Además se emplea para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componente de vidrios de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Se usa como material refractario para aisladores eléctricos, empleando una baja proporción de carbonato sódico.

- **Alúmina tabular:** es una variedad porosa de poca área, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran estabilidad, se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria gran superficie. La gran pureza y estabilidad de esta clase de alúmina la hace adecuada como material inerte para intercambio de calor o reserva de calor. Las bolas de alúmina tabular calentadas a alta temperatura por combustión superficial se usan en el cracking térmico de gases de hidrocarburos para la obtención de olefinas.

Por razón de su punto de fusión relativamente alto, de su poca contracción y su inercia química, esta alúmina es conveniente como materia refractaria para altas temperaturas. Se utiliza en la fabricación de ladrillos de alta calidad y formas para hornos de fusión de metales, tanques de vidrio, boquillas de quemadores y usos similares en rudas condiciones de servicio. La alúmina tabular es un material excelente para cuerpos de aisladores eléctricos para la industria del radio y para cuerpos de aisladores de bujías de encendido para aeroplanos y automóviles. Se usan también como portador de catalizadores cuando es indispensable la estabilidad a altas temperaturas.

-**Beta Alúmina (β):** hay referencias de una forma llamada β -Alúmina, pero Ridgway y sus colaboradores observaron que esta alúmina *“sólo se forma en presencia de un álcali; por consiguiente, es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ ”* [28].

-**Alúminas hidratadas:** los precipitados que se forman cuando se tratan soluciones de sales de aluminio con iones hidroxilos contienen proporción variable de agua y se pueden representar con la fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ello no obstante, hay varias alúminas hidratadas que dan imágenes de rayos x bien definidas, que son los monohidratos alfa y beta y los trihidratos alfa y beta. El monohidrato de α - Alúmina es un componente de muchas bauxitas, de las que son representaciones típicas las bauxitas francesas. Se forma rápidamente calentando el α - trihidrato en solución acuosa diluida de álcali a temperatura de unos 473 K.

⁷ *Escala de Mohs:* relación de diez materiales ordenados en función de su dureza, de menor a mayor. Se utiliza como referencia de la dureza de una sustancia. Fue propuesta por el geólogo Friedrich Mohs y se basa en el principio que una sustancia dura puede rayar a una sustancia más blanda, pero no es posible lo contrario. El talco, que recibió el número 1, y terminando con el diamante, al que asignó el número 10. Cada mineral raya a los que tienen un número inferior a él, y es rayado por los que tienen un número igual o mayor al suyo.

El monohidrato preparado de esta manera tiene de ordinario cristales sumamente finos, da al tacto sensación parecida a la del talco y embadurna el vidrio. Su densidad aparente es muy baja, hasta de 80 g/dm³.

El monohidrato de beta alumina se halla en la naturaleza en forma de mineral diásporo, que suele estar contaminado con arcilla y otros minerales y es difícil de obtener en forma pura [29]. El beta monohidrato es menos soluble que la forma alfa y se convierte en alfa alumina por calcinación.

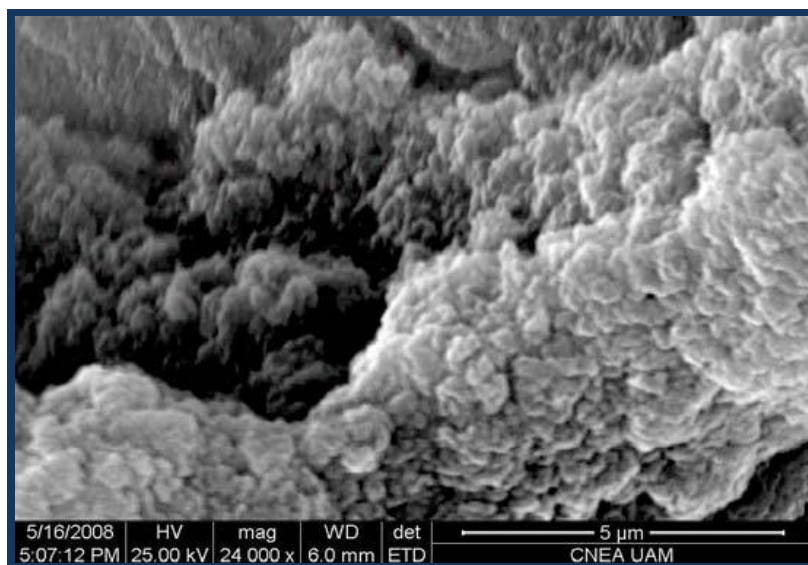
El trihidrato de alfa alumina es el trihidrato cristalino que se produce en el proceso Bayer [30]. Se halla en la naturaleza en forma del mineral gibbsita y es el principal componente de una variedad de bauxita. Se emplea para producir compuestos de aluminio, como el sulfato aluminico sin hierro, el aluminato sódico, el sulfato aluminico básico, el cloruro y el fosfato, puesto que reacciona fácilmente con ácidos inorgánicos y álcalis fuertes.

Otras importantes aplicaciones son la fabricación de vidrio, esmaltes vítreos, esmaltes de cerámica, artículos de cerámica y vidriados para porcelana. Añadiendo este hidrato al vidrio, aumenta la resistencia mecánica de esta y su resistencia al choque térmico, y el vidrio se hace más resistente a la desvitrificación, a los agentes atmosféricos y al ataque de líquidos.

-Gama Alúmina (γ): cuando se calienta a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden su agua combinada, y a 1123 K se forma una nueva variedad cristalina llamada γ -Alúmina. Calentándola a más de 1273 K., se convierte en α -Alúmina. En consecuencia, es una forma cristalina intermedia del óxido. Su formación por la descomposición de un hidrato es progresiva [30-32]. Es el óxido empleado como soporte del Cr_2O_3 en el presente trabajo de tesis.

■ **Aplicación en el control de emisiones de gases a la atmósfera:** Se emplean diversos tipos de alúmina como catalizadores y soportes de catalizadores, según las características que se deseen. Si es empleada como portador de catalizadores, puede aumentar notablemente la eficiencia del catalizador - aunque por sí misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada -.

Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de sostenerla, considerando la actividad, estabilidad y el costo de la composición [32].



- Figura 40: Micrografía de MEB⁸ del polvo Al_2O_3 calcinado a 1023 K.-

⁸ MEB: microscopía electrónica de barrido.

CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓXIDOS DE TRANSICIÓN ESTUDIADOS

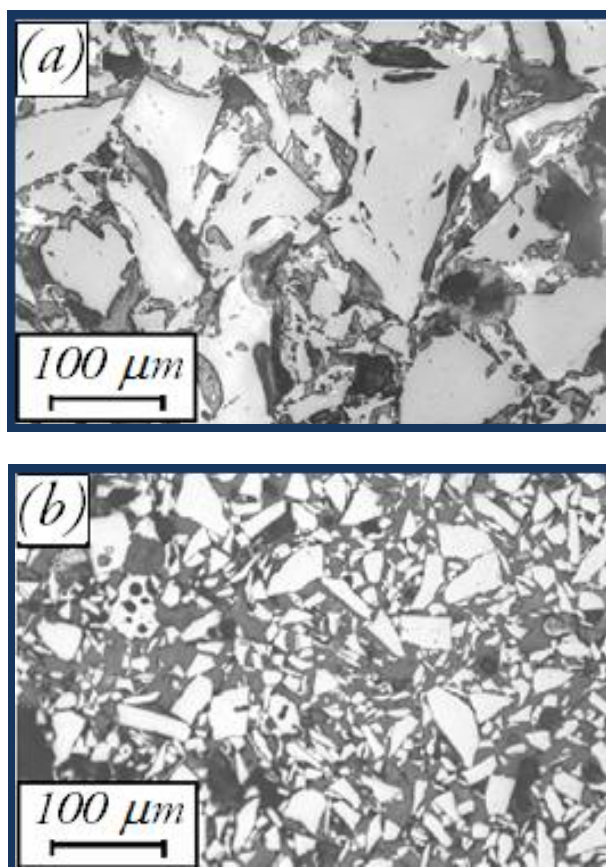
Con el propósito de seleccionar el óxido de metal de transición más eficiente en la adsorción y reducción del SO_2 , se realizó un estudio comparativo entre los óxidos de Cobalto (Co_2O_3), Vanadio (V_2O_5), Cromo (Cr_2O_3), Manganeseo (Mn_2O_3), Hierro (Fe_2O_3), Níquel (NiO) y Aluminio (Al_2O_3), el cual se basó en la estabilidad térmica, la capacidad de regeneración luego de un ciclo de adsorción y desorción y su capacidad retentiva de SO_2 [32]. La masa de cada uno de los óxidos se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Fotónica de Rayos X (XPS) y área BET, determinándose el porcentaje de cristalinidad, el tipo de átomos y de enlace presentes en cada uno de ellos y su superficie específica⁹.

Luego, las muestras fueron sometidas a ciclos de temperatura bajo atmósfera inerte para estudiar su estabilidad térmica y la posible variación de los sitios activos con la temperatura. Al cabo de cada ciclo de temperatura, se realizó nuevamente un estudio de área BET para determinar la posible variación de la superficie específica. Además, los óxidos metálicos obtenidos se caracterizaron por reducción a temperatura programada (TPR) y análisis químico (absorción atómica).

Como resultado de estos estudios se seleccionó al óxido de cromo soportado en alúmina ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) como el catalizador más efectivo para la adsorción y reducción del SO_2 . El óxido (Cr_2O_3) posee la mayor afinidad catalítica con el gas entre los óxidos estudiados y la γ - alúmina (Al_2O_3) provee un área específica mucho mayor, la cual aumenta la eficiencia de retención. Este catalizador puede ser regenerado por desorción de las especies retenidas en su superficie mediante el suministro de N_2 paso de aire a 1023 K, recuperando su original capacidad de adsorción. La retención de SO_2 sobre su superficie es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos acompañado de un proceso de óxido-reducción del ion metálico [33-36].

Al finalizar con las experiencias de adsorción y desorción sobre el catalizador seleccionado, cada muestra fue sometida a estudios de Espectrometría FT-IR, área BET y distribución y volumen de poros. La finalidad fue estudiar las especies adsorbidas y la cantidad presente de cada una de ellas.

⁹ Estudios de caracterización experimental realizados en la Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santa Fe, Argentina, y en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), España.



- Figura 41: (a) Microscopía SEM de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
(b) Microscopía SEM del Cr_2O_3 - 100 μm .-

RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES

Difracción de rayos X: XRD

Esta técnica permite determinar distintas estructuras cristalinas y el tamaño medio de cristal obtenido. La forma de los datos de difracción de rayos X que se obtienen de los polvos sometidos a estudio depende de la estructura que los cristales adopten. El número y posición (en términos de 2θ) de las reflexiones depende de los parámetros celulares, clase de cristal, tipo de estructura de la celda y longitud de onda usada para coleccionar los datos, mientras que la intensidad depende del tipo de átomos presentes y sus posiciones. Casi todos los sólidos cristalinos tienen un único patrón de difracción.

La técnica se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Mediante el fenómeno de difracción, se obtiene un patrón de intensidades que se interpreta según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. La implementación de esta técnica, también llamada *cristalografía de rayos X*, comienza con la generación de un haz de electrones mediante tubos que tienen un vacío permanente de 10^{-6} mmHg, luego los electrones son emitidos por el cátodo, constituido por un filamento de wolframio incandescente, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV.

La mayor parte de la energía cinética de estos electrones - aproximadamente un 98% - se transforma en calor en el ánodo y es por este motivo que es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que pueda ser enfriado por un flujo de agua que circule a su través. Un material que cumple con estas características es el cobre.

Los rayos X son emitidos desde el ánodo en todas las direcciones posibles, sin embargo sólo se emplea un haz estrecho que forma un ángulo de unos 3 a 6° con la prolongación plana de la cara del ánodo y que pasa a través de una ventana constituida por una sustancia de muy bajo coeficiente de absorción a la radiación utilizada, normalmente de Be.

El fenómeno de difracción puede considerarse como un fenómeno de interferencia de una distribución continua de fuentes puntuales.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Por lo tanto, si dos ondas están en fase, la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda. La Ley de Bragg indica la relación entre el espaciado cristalino (d), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado (θ):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.1)$$

Donde:

n = número entero,

λ = longitud de onda de los rayos X,

d = distancia entre los planos de la red cristalina y,

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

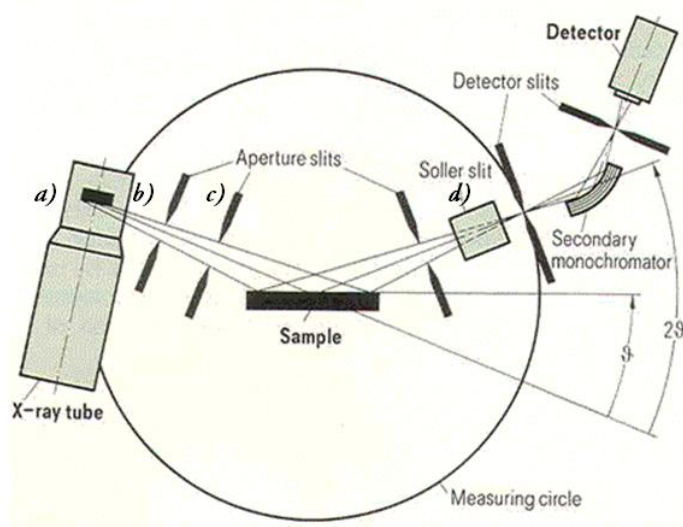
Se debe cumplir la condición:

$$\sin \theta < 1 \rightarrow \frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta < 1 \rightarrow n\lambda < 2d$$

La difracción se observa sólo cuando la longitud de onda es del mismo orden (o escala) que los centros de dispersión. Así, para rejillas de dispersión del orden de Å – correspondientes a las separaciones interatómicas –, las ondas electromagnéticas utilizadas corresponden a los Rayos X.

En los experimentos se realiza un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

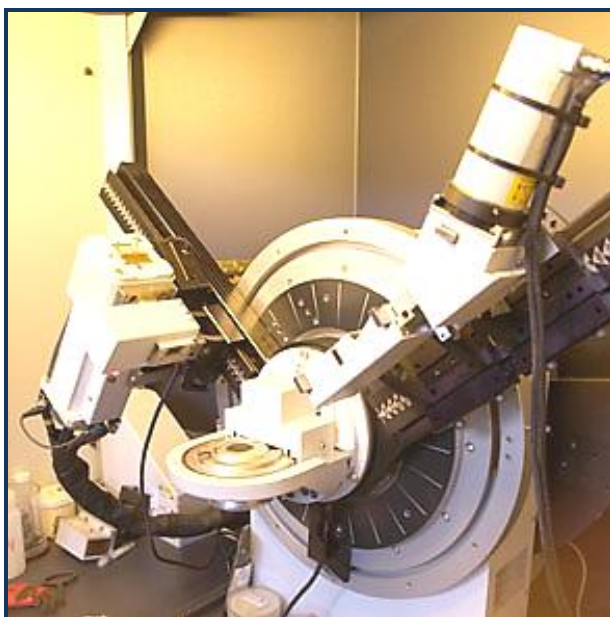
Dada la naturaleza de las muestras que se estudian en este trabajo, para su estudio se empleó la difracción de polvo cristalino. Además, el difractómetro está configurado según la geometría de Bragg-Brentano.



- Figura 42: Esquema del principio de Difracción de Rayos X: a - Tubo de vacío generador del haz de electrones, b - Filamento de wolframio incandescente (cátodo), c - Ánodos de cobre, d - Ventana de Berilio.-



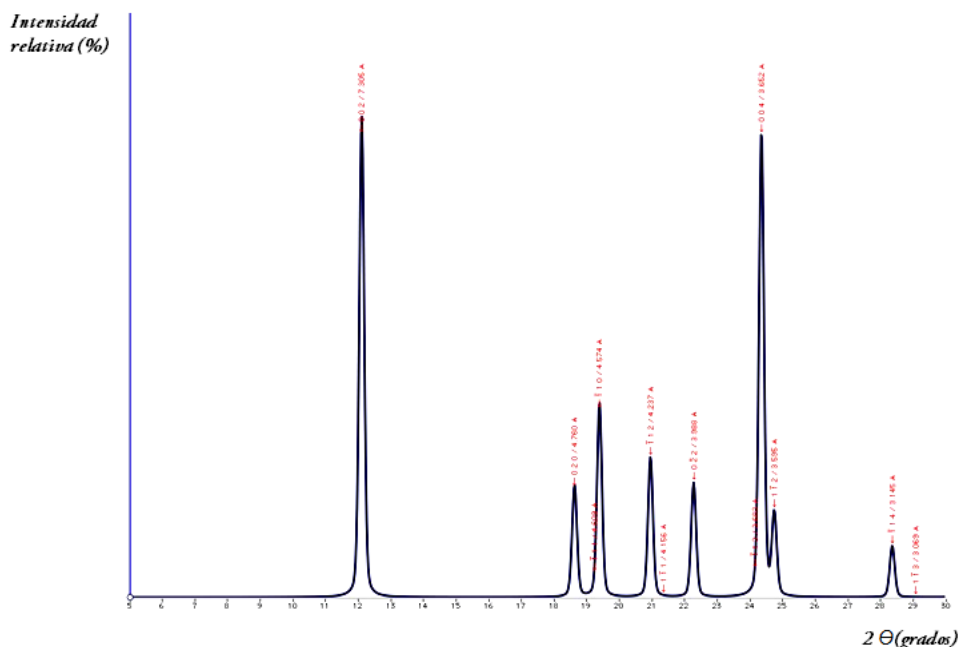
-Figura 43: Difractor rayos-x marca Bruker D8 Advance.-



- Figura 44: Difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel.-

Para identificar las fases cristalinas obtenidas se utilizaron los patrones de difracción contenidos en la base de datos *JCPDS* (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) *de la ICDD* (International Center for Diffraction Data). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

La gráfica siguiente corresponde a un estudio de Difracción de Rayos X, en la cual se pueden distinguir los distintos picos de intensidad de los rayos difractados sobre una muestra determinada. Cada uno de ellos tiene una intensidad relativa y un ángulo de difracción determinados, los cuales son introducidos en una tabla para averiguar de este modo las características del material estudiado.



- *Figura 45: Gráfica correspondiente a un estudio de Difracción de Rayos X, en la cual se pueden distinguir los distintos picos de intensidad de los rayos refractados sobre una muestra determinada. Cada uno de ellos tiene una intensidad relativa y un ángulo de difracción determinados, los cuales son introducidos en una tabla para averiguar de este modo las características del material estudiado.-*

Procedimiento experimental:

La técnica utilizada fue la siguiente¹⁰:

1. se preparó una pastilla de cada una de las muestras de óxido sobre un portamuestras de vidrio con una ventana circular de vidrio rugoso donde se forma la pastilla con ayuda de una espátula,
2. se escaneó cada muestra con una velocidad de barrido de 4° por minuto entre 10° y 100° (ángulo 2θ),
3. se identificaron las zonas donde se encuentran los picos principales y se realizaron barridos en las mismas con una velocidad de 2° por minuto,
4. se procesó cada difractograma obtenido para compararlo con los patrones conocidos - característicos de un compuesto -, a fin de identificar y caracterizar la muestra bajo estudio.

¹⁰ Los experimentos fueron realizados en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED, Madrid).

En el presente trabajo, la caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las muestras de óxido de cobalto, de cromo, hierro, manganeso, molibdeno, de níquel y de óxido de vanadio se realizó en un equipo marca Shimadzu con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542\text{\AA}$), una tensión de 30 kV y corriente de 40 mA. Se utilizó el modo de escaneo continuo con un tiempo prefijado de 1.0 segundo (1 muestreo por segundo).

Para llevar a cabo este estudio, la Tabla 3 resume las características que fueron aplicadas en cada uno de los barridos de las muestras:

- Tabla 3: Condiciones de barrido para las muestras de óxidos de metales de transición en el equipo de XRD.-

| | |
|---|---|
| - | Tubo de Rayos X: objetivo Cu |
| - | abertura: 2 ° |
| - | Modo de escaneado: Continuo |
| - | Actualidad: 1 seg |
| - | Ancho de barrido: 95 485 (grados / barrido) |
| - | Ángulo máximo: 100 ° |
| - | Ángulo mínimo: 20 ° |
| - | Velocidad de exploración: 2 |
| - | Escala completa: 1kcps |
| - | Datos del archivo N °: 2 |
| - | Velocidad de exploración: 2°/min |
| - | Tensión: 30 kV |

Las muestras de cada uno de los óxidos de metales de transición fueron previamente preparadas a partir de su sal correspondiente¹¹ y calcinadas durante 12 horas a 973, 1073 y 1173 K. Este tratamiento previo tuvo como finalidad estudiar el aumento del porcentaje de cristalinidad de cada muestra en función de la temperatura de calcinación.

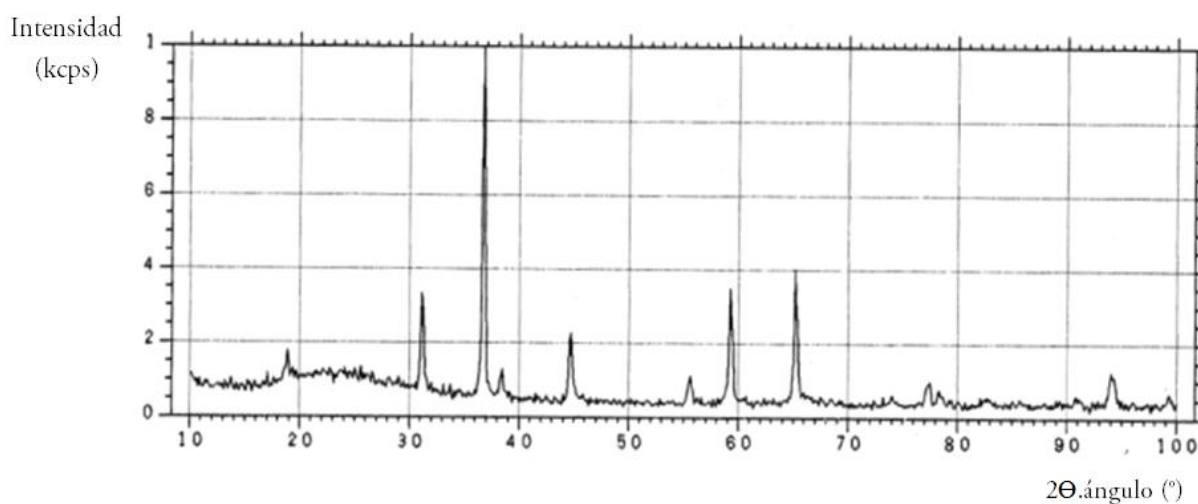
Los resultados, en resumen, fueron los siguientes: Los óxidos soportados en alúmina presentan picos reconocibles en los casos de Mo, V, Fe y Mn, pero no en los casos de Cr, Ni y Co. El análisis por XRD indica que a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento aumenta el porcentaje de cristalinidad para todos los óxidos.

¹¹ Ver "CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE MUESTRAS".

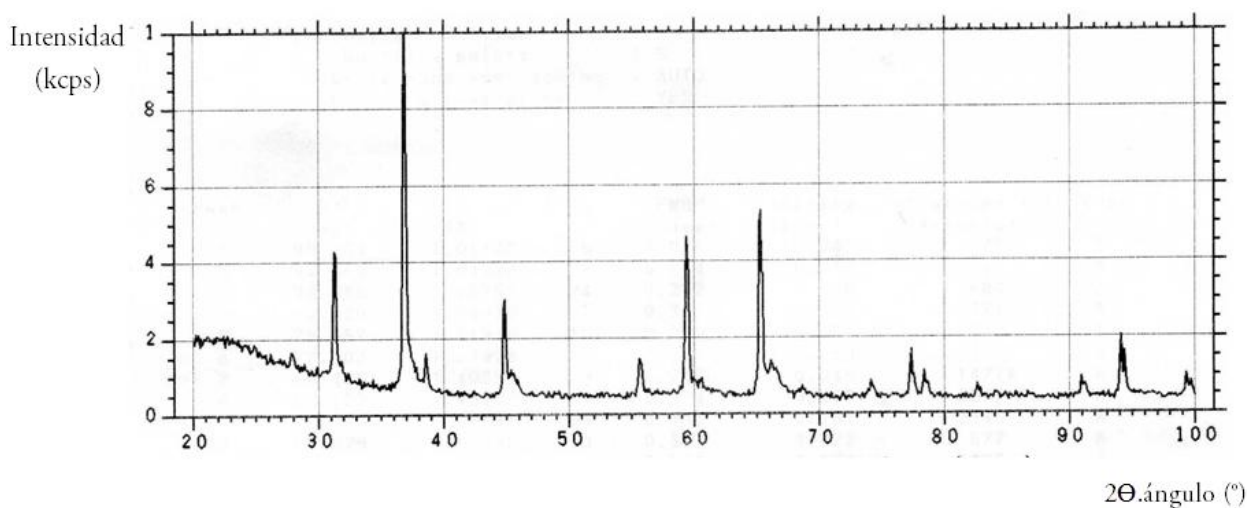
Óxido de Cobalto

La muestra de Co_2O_3 se calcinó, al igual que las demás muestras, a 973, 1073 y 1173 K. En el análisis se identificó como Co_3O_4 . Posteriormente al barrido de la muestra entre 10° y 100° , se identificó la zona de picos principales como ubicada entre 20° y 60° .

El escaneo de la muestra en ese rango dio origen a una serie de picos, de los cuales se identificaron los tres principales: $d = 2.44$, $d = 1.43$, $d = 4.56$, y algunos secundarios, con el patrón de difracción del Co_3O_4 .



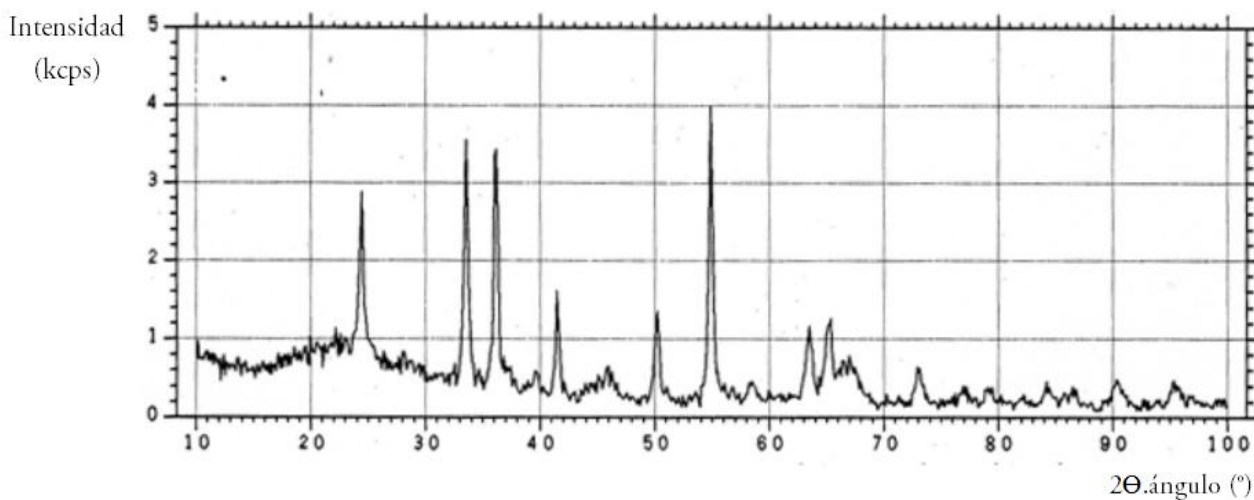
- Figura 46: Óxido de cobalto – 973 K: Calcinado a 973 K, se observa una cristalinidad del 96,30 %.-



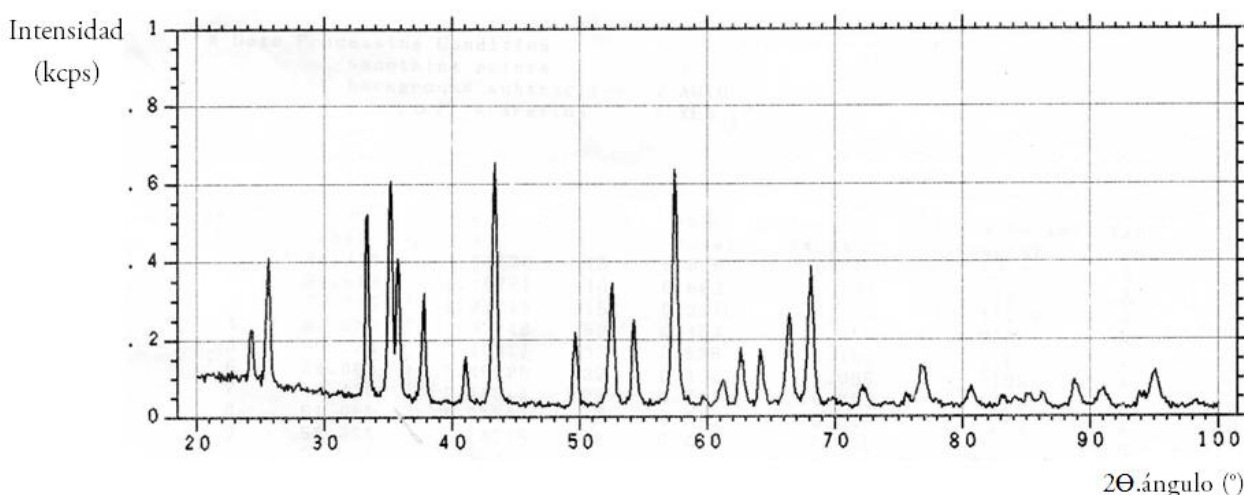
- Figura 47: Óxido de cobalto – 1173 K.-

Óxido de Cromo:

Para preparar la muestra de Cr_2O_3 , la misma fue calcinada a 973 y 1173 K. Posteriormente al barrido de la muestra entre 10° y 100° , se identificó la zona de picos principales como ubicada entre 20° y 60° . El escaneo de la muestra en ese rango dio origen a una serie de picos, de los cuales se identificaron los tres principales: $d = 2.67$, $d = 2.48$, $d = 1.67$, y algunos secundarios, con el patrón de difracción del Cr_2O_3 .



- Figura 48: Óxido de cromo – 973 K.-



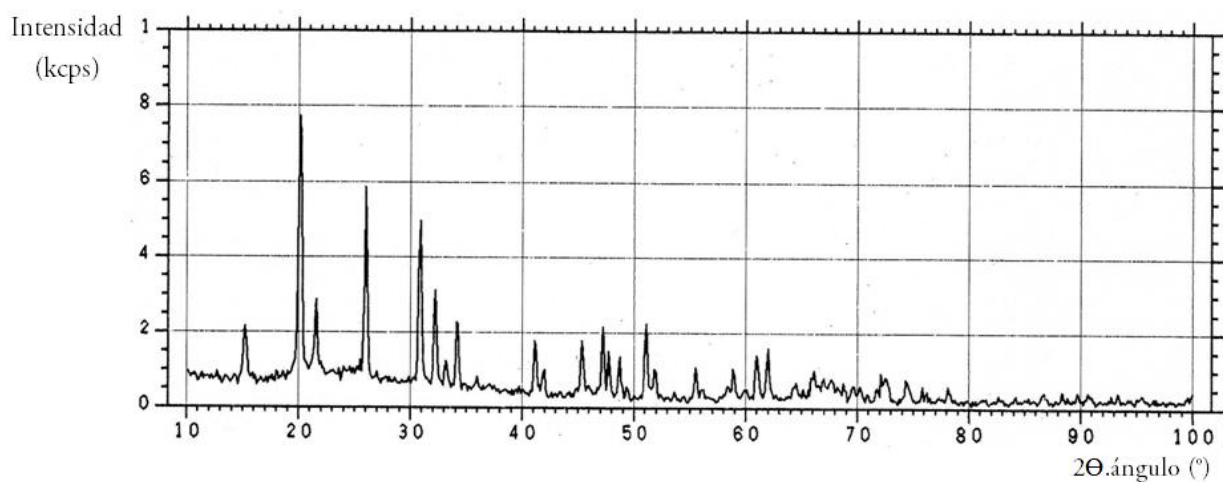
- Figura 49: Óxido de cromo – 1173 K: Calcinada la muestra a 1173K, se obtiene una cristalinidad del 97.2 %.-

Óxido de Vanadio:

Se calcinó a 973 y 1173 K. Comparando el comportamiento de la gráfica con las cartas patrones del banco de datos, y se identificó como V_2O_5 . Posteriormente al barrido de la muestra entre 10° y 100° , se identificó la zona de picos principales como ubicada entre 10° y 40° .

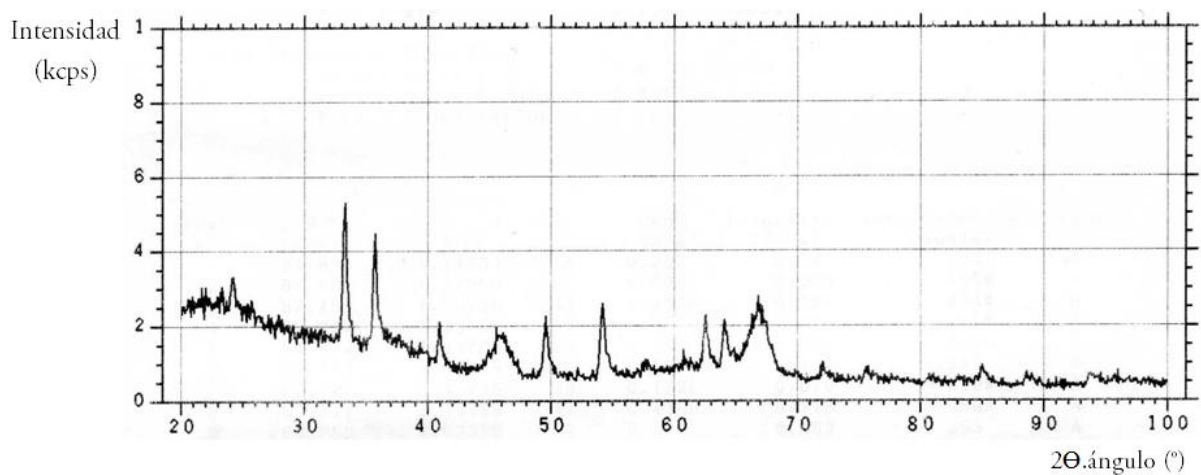
El escaneo de la muestra en ese rango dio origen a una serie de picos, de los cuales se identificaron los tres principales: $d = 4.40$, $d = 3.42$, $d = 2.89$, y algunos secundarios, con el patrón de difracción del V_2O_5 , ya que las distancias interplanares coinciden con la estructura cristalográfica de este compuesto.

La banda de absorción para el ión V^{5+} en coordinación octaédrica es observada en la región de 500-400 nm, mientras que los iones V^{5+} en coordinación tetraédrica se caracterizan por bandas que aparecen en la zona de 340-270 nm. Los iones V^{4+} en coordinación tetraédrica presentan bandas de transferencia de carga entre 280-240 nm.

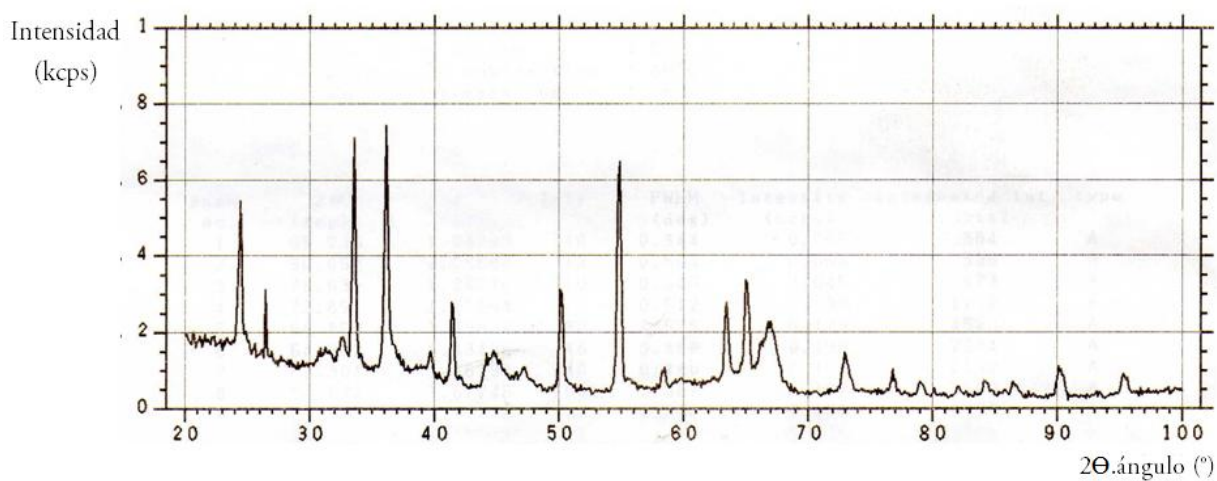


- Figura 50: Óxido de Vanadio – 973 K.-

Óxido de Hierro:

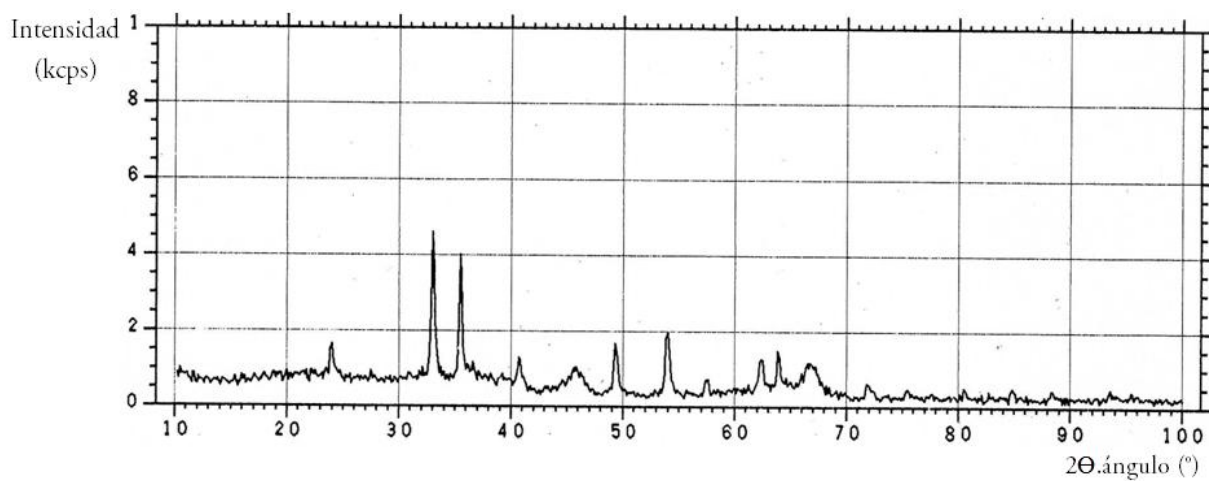


- Figura 51: Óxido de Hierro – 973 K.-

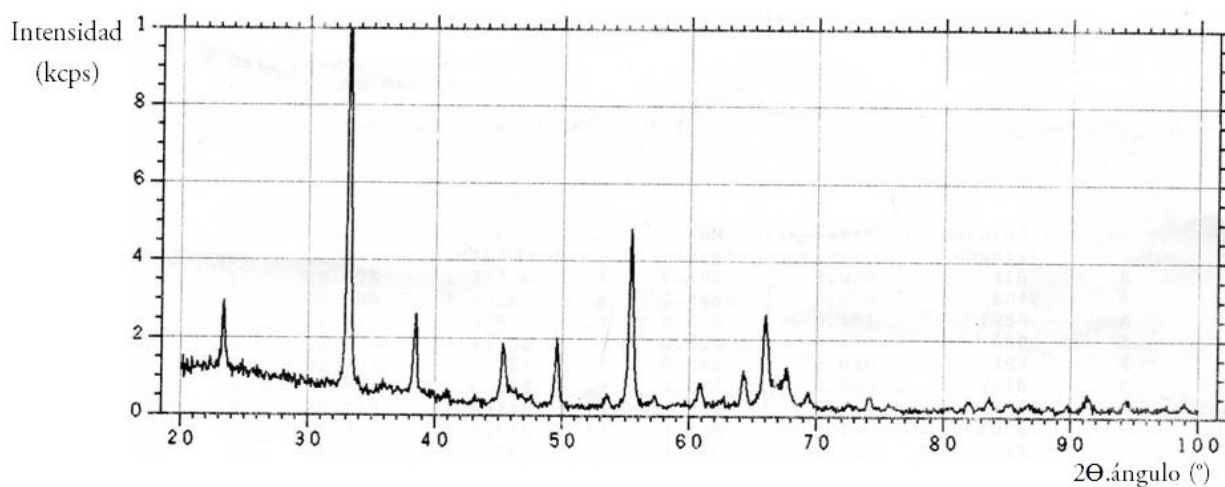


- Figura 52: Óxido de Hierro – 1173 K: Se observa una cristalinidad: 94.4 % para esta muestra.-

Óxido de manganeso:

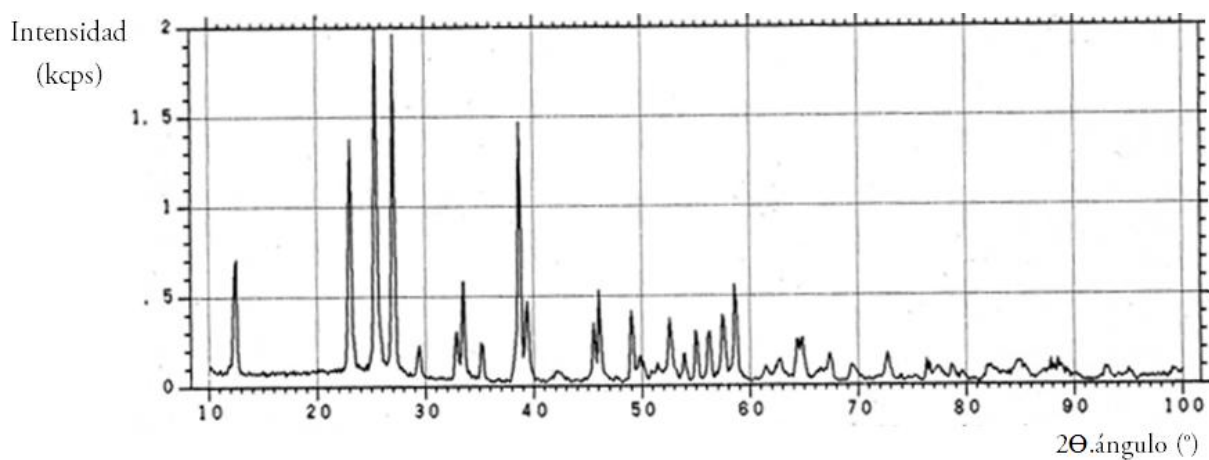


- Figura 53: Óxido de Manganeso – 973 K.-

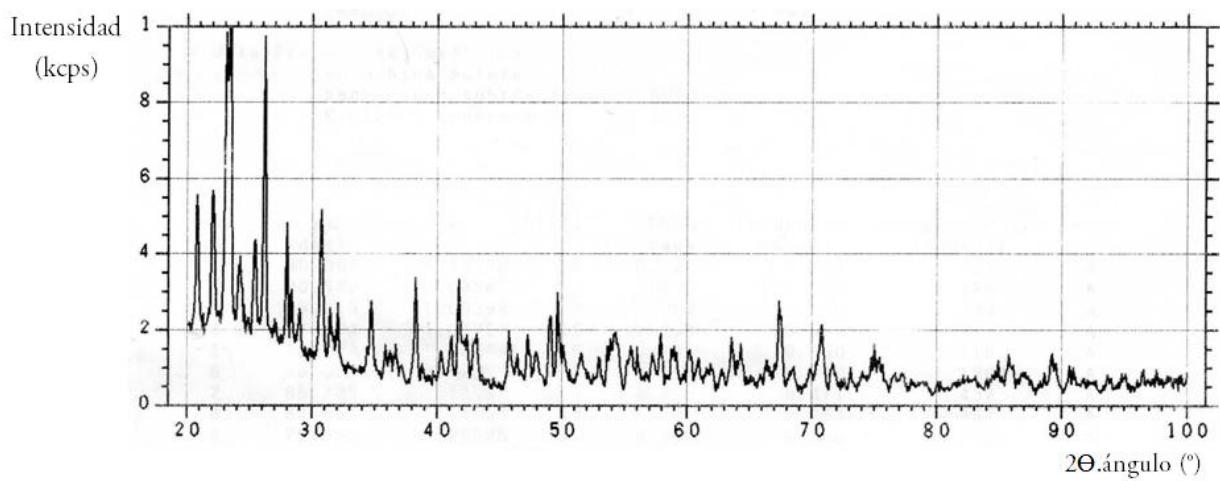


- Figura 54: Óxido de Manganeso – 1173 K.-

Óxido de molibdeno:

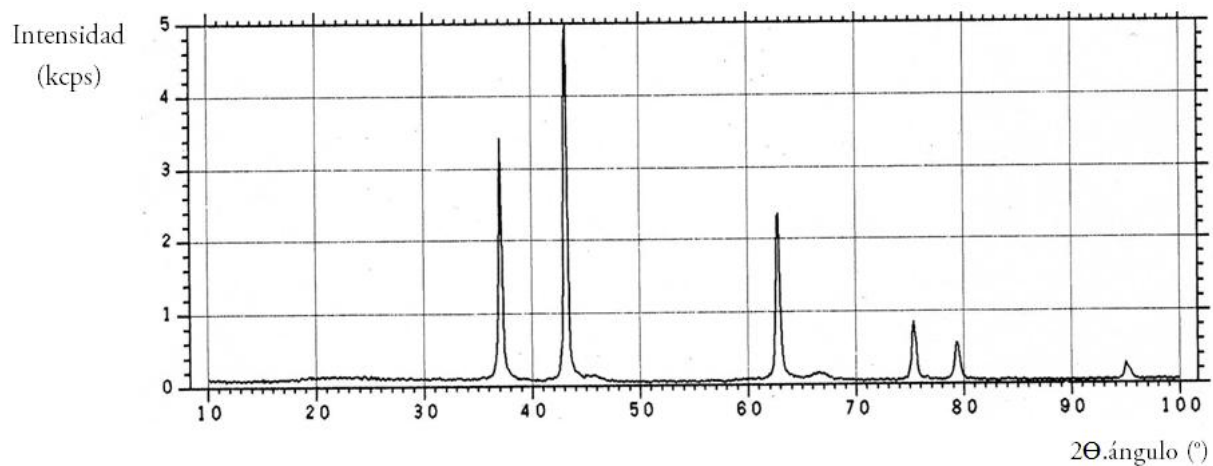


- Figura 55: Óxido de Molibdeno – 973 K: Se observa una cristalinidad: 81.70 %.-

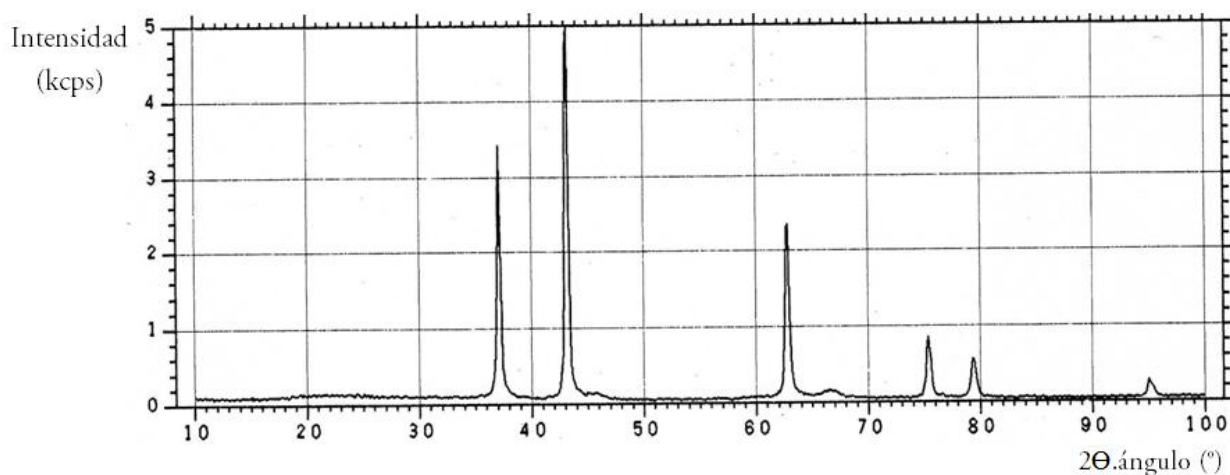


- Figura 56: Óxido de Molibdeno – 1173 K.-

Óxido de níquel:

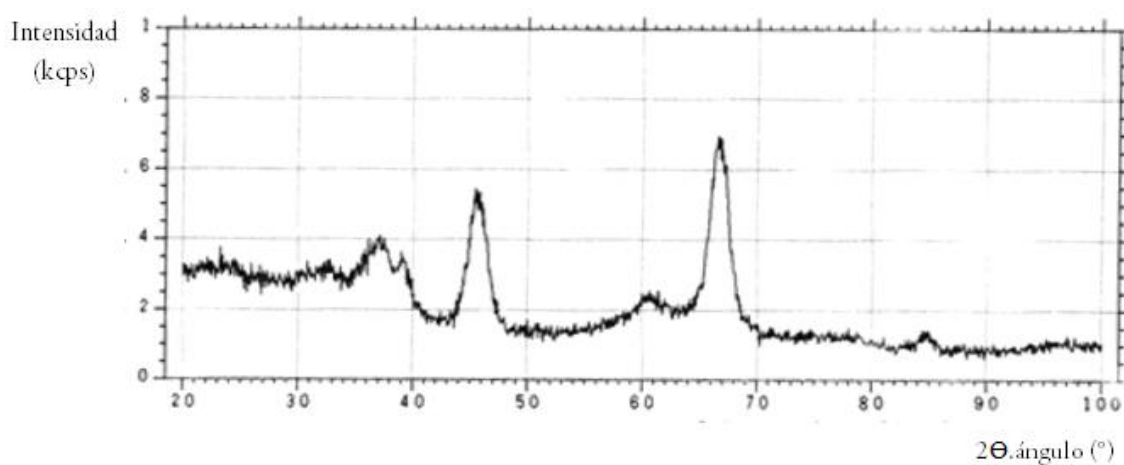


- Figura 57: Óxido de Níquel – 973 K.-

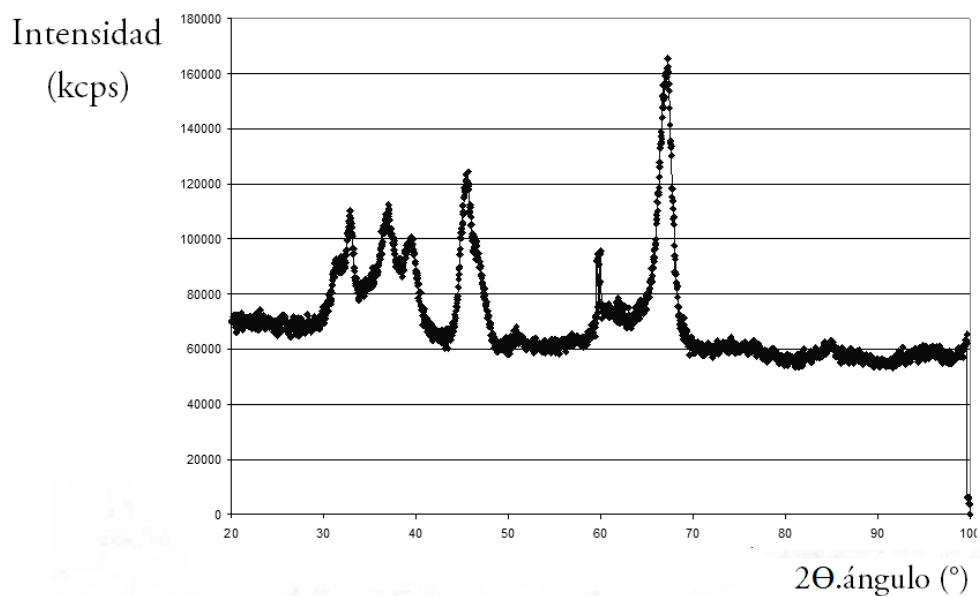


- Figura 58: Óxido de Níquel – 1173 K.: Cristalinidad: 84.20 %.-

Gamma alúmina:



- Figura 59: Óxido de Aluminio – 973 K.: Se observa una cristalinidad del 64.30%.-



- Figura 60: Óxido de Aluminio – 1173 K.-

La Tabla 4 resume los resultados obtenidos en los estudios de difracción de rayos X sobre los óxidos estudiados:

- Tabla 4: Resultados obtenidos en los estudios de difracción de rayos X sobre los óxidos de metales de transición estudiados.-

| Óxido sin soportar | Temperatura (K) | Cristalinidad (%) | Ángulos 2 θ característicos | Fórmula | Estructura |
|--------------------|-----------------|-------------------|--|------------------|-------------------------|
| Óxido de Vanadio | 973 | 88 | 22, 26, 31, 33, 34, 41, 51 | V_2O_5 | Ortorómbica |
| | 1173 | 90 | | | |
| Óxido de Cromo | 973 | 85 | 24, 33, 36, 41, 50, 55, 64, 65 y 73 | Cr_2O_3 | Romboédrica (hexagonal) |
| | 1173 | 97,2 | | | |
| Óxido de Manganeso | 973 | 93,2 | 23, 33, 38, 55 y 66 | Mn_2O_3 | Cúbica (hexagonal) |
| | 1173 | 95,9 | | | |
| Óxido de Hierro | 973 | 82 | 24, 33, 36, 41, 49, 54, 62 y 64 | Fe_2O_3 | Romboédrica |
| | 1173 | 94,4 | | | |
| Óxido de Cobalto | 973 | 81,5 | 31, 36, 45, 59 y 65 | Co_3O_4 | Cúbica |
| | 1173 | 96,3 | | | |
| Óxido de Níquel | 973 | 84,2 | 37, 43 y 63° | NiO | Cúbica |
| | 1173 | 93,8 | | | |
| Óxido de Molibdeno | 973 | 81,7 | 23, 26, 27, 33, 34, 39, 40, 47, 49, 53, 56 y 59° | MoO_3 | Ortorómbica |
| | 1173 | 84,4 | | | |
| Alúmina | 973 | 67,9 | 32, 37, 46 y 67° | $\gamma-Al_2O_3$ | Cúbica |
| | 1173 | 74,8 | | | |

Observaciones:

- La justificación de los distintos comportamientos se basó en la estructura de los óxidos en estudio. Si bien en todos los casos existen en el metal orbitales d incompletos, en aquellos en los que la configuración del óxido es octaédrica (óxidos de cromo, hierro y manganeso) la gran diferencia de energía entre los distintos subniveles d hace que los electrones del metal permanezcan en su nivel más bajo dejando dos subniveles d, de mayor energía, libres.
- Sólo en el óxido de cromo quedan libres para interactuar con el azufre los dos orbitales d de mayor energía dado que en los óxidos de hierro y manganeso se han

ocupado total o parcialmente con el oxígeno del óxido. La interacción metal - azufre se verificó a través del orbital d del metal y el s del azufre que no forma parte de su reacción con el oxígeno (electrones n).

- La configuración tetraédrica hace que la menor diferencia de energía entre los subniveles d permita encontrar en el metal electrones en los distintos subniveles, inferior y superior, y por lo tanto no se encuentren totalmente libres para poder interactuar. Los óxidos de níquel y de cobalto presentan una estructura cúbica. Como la disposición cúbica está formada por dos tetraedros complementarios, el patrón es el mismo que para un tetraedro pero la energía de separación es dos veces mayor. Aún así es menor que la octaédrica.
- Por otro lado, la diferencia entre la energía de estabilización de campo cristalino entre las geometrías octaédrica y tetraédrica se conoce como el exceso de energía de estabilización octaédrica y el valor para el Cr^{3+} (158 KJ/Mol) es el más alto de los iones de la primera serie de transición y permite que los iones tri-positivos se mantengan en sitios octaédricos, otorgándole gran estabilidad a la estructura. Como la configuración octaédrica presenta un tercio de los huecos octaédricos sin ocupar por el metal, es en estos lugares donde con mayor facilidad se adsorbe el SO_2 .
- El óxido de vanadio presenta una estructura octaédrica muy distorsionada, con un O distante, similar a una geometría pentacoordinada regular bpt (para la cual se establecen tres niveles de energía para los subniveles d estando dos de ellos próximos y uno bastante separado dz^2).
- En síntesis, el óxido de cromo presenta ventajas comparativas respecto a los otros estudiados por tener una configuración octaédrica muy estable que permite la incorporación de la sustancia a adsorber en los huecos de su estructura. Esta situación se presenta como optima cuando el flujo de gas es bajo, la masa de óxido es 0.050 g y la temperatura es de 873 K [32].

Superficie BET (Brunnauer, Emmet, Teller):

El método de determinación de Superficie BET es una técnica para determinar el valor de la superficie específica de óxidos y minerales adsorbentes, generalmente mediante el fenómeno de fisiorción de N₂. Se la utiliza también para seguir la formación y transformación de los poros creados durante los procesos de gelificación, secado y calcinación. Debido a que la superficie específica es una propiedad que depende de la técnica utilizada para medirla, este método es reconocido mundialmente como standard en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores.

Este método se basa en la teoría de las isothermas desarrollada por Langmuir¹², pero extendida a la formación de multicapas. En ella, se presupone que el calor de adsorción de la monocapa superficial es distinto al de las otras capas, las cuales presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones generales son:

- no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial)
- no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbida
- las fuerzas de condensación están activas en la adsorción.

La isoterma de adsorción de Langmuir puede ser empleada para determinar el área de la superficie de un sólido. Existen diferentes formas de estas isothermas (I a V), siendo la II la más comúnmente encontrada¹³. La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) es de la forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (4.2)$$

Donde,

V = volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato

P_0 = presión de saturación del N₂ a 77 K

V_m = volumen de gas requerido para formar una monocapa

C = constante relacionada con la energía de adsorción

¹² *Isoterma de Langmuir*: relación entre el grado de recubrimiento de un gas sobre una superficie no porosa y la presión a una temperatura determinada.

¹³ Ver "Capítulo CAPÍTULO 2 - MARCO TEÓRICO - GENERALIDADES: ADSORCIÓN DE GASES".

Se asume que la adsorción en la primera capa tiene lugar sobre sitios en la superficie de energía homogénea, las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente. De este modo, el espesor de moléculas adsorbidas aumenta junto con la presión de vapor P_v , la cual se aproxima a la presión de vapor de saturación del líquido, P_0 . Esta P_0 es la presión de vapor de líquido puro.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He), comprendidas entre 5 y 20%. Representando P/P_0 frente a $P/[V(P-P_0)]$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación general de superficie BET, se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$.

Las características de condensación y evaporación son idénticas en todas las capas excepto en la primera capa. Por lo tanto, el calor de adsorción en la segunda y demás capas son iguales al calor de condensación del gas (DH_v).

Procedimiento experimental:

En toda técnica de fisisorción de N_2 , se limpia la superficie de la muestra sólida con Helio. Luego se hace circular una corriente de N_2 , cuyas moléculas quedarán retenidas hasta lograr la saturación de la superficie de la muestra, originándose fuerzas de Van Der Waals, de tipo London o de dipolo-dipolo, con energías entre 1 y 5KJ/mol.

El equipo experimental consiste en un tubo evacuado en el cual se coloca la muestra sólida. El mismo es enfriado hasta temperatura criogénica, normalmente a 77 K (-196°C). El equilibrio que se establece entre las moléculas adsorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa depende de la presión del gas y de la temperatura.

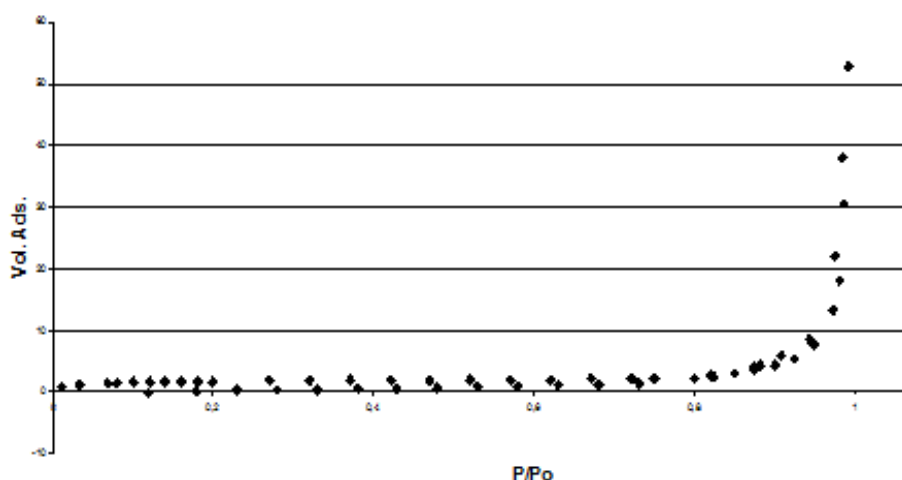
Una vez conocida la cantidad de moléculas adsorbida en un rango de presiones útiles, y conociendo la temperatura y el volumen del tubo que contiene la muestra, se obtiene una isoterma que permite calcular la superficie específica, la distribución y el volumen de los poros del sólido, entre otros resultados.

Se debe limpiar la superficie del sólido mediante la desgasificación de gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío mínimo ha de ser de 10^{-4} Torr y un aumento de temperatura (cuanto mayor sea ésta más rápidamente se desgasifica). Sin embargo hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido, o incluso que pueda ser desactivado por calcinación se su superficie.

Gráficas de Adsorción de N_2 para análisis BET:

Permite estudiar la relación volumen/diámetro de poros, superficie específica y tamaño de poros de la muestra. En el eje de las abscisas se tiene una escala cuyo rango es la unidad, la cual expresa la relación entre la presión del adsorbato y la presión de saturación del N_2 a 77 K.

El hecho de que la saturación sea cercana a 1 significa que se ha adsorbido todo el N_2 que esa cantidad y volumen de poros podían adsorber, dado que la presión que ejerce el N_2 adsorbido es similar a la presión parcial de dicho gas a esa temperatura sin superficie absorbidora (como si la superficie ya no fuera absorbidora, sin poros).



- Figura 61: Gráfica de Adsorción de N_2 para análisis BET para una de las muestras de Cr_2O_3/Al_2O_3 sometidas previamente a 12hs a 873 K de temperatura..-

Gráficas de distribución de tamaño de poros:

La distribución del tamaño de los poros se obtiene por *porosimetría de mercurio*. El mercurio es un líquido que no moja a la mayoría de los materiales salvo unos pocos metales, por lo que en esta técnica el mercurio es forzado bajo presión dentro de los poros y *cuanto mayor sea la presión, menores serán los poros a los cuales tendrá acceso el mercurio*.

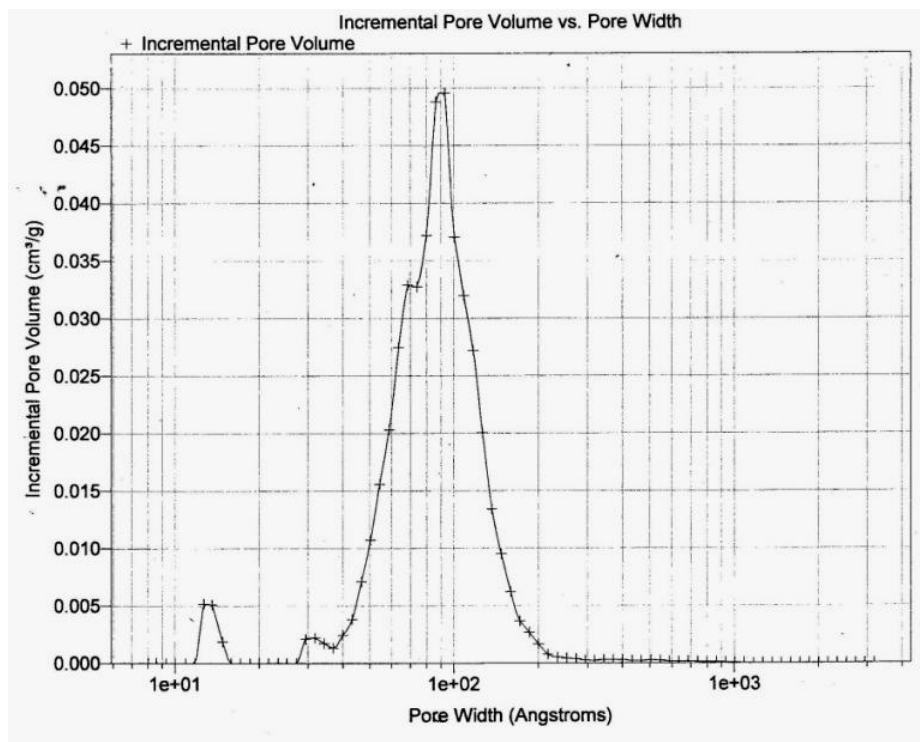
La medición del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión debajo de una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando

hidráulicamente la presión. La disminución del mercurio libre, que es igual al volumen que invadió los poros, se mide en función de la presión aplicada.

El cálculo de la distribución dimensional de los tamaños de los poros requiere el empleo de un modelo de poro.



- Figura 62: porosímetro de mercurio Pore Master de Quantachrome.-



- *Figura 63: gráfica de distribución de poros del lecho catalítico de Cr_2O_3 , en la cual se puede observar que el mayor porcentaje de poros tiene un diámetro de 7,4 Å aproximadamente. Además se llega a tener un volumen total de poros de 0,050 cm^3/g , pudiéndose observar, en consecuencia, una porosimetría muy regular.*

A continuación se detallan los estudios comparativos de caracterización en base a las propiedades físicas de cada una de las muestras de los óxidos de metales de transición.

Con la finalidad de estudiar la variación de la porosidad de las superficies de los óxidos en función de la temperatura, se sometió cada una de las muestras a una calcinación a 873 K durante 5 horas.

- Tabla 5: Volumen medio de poros, superficie específica y diámetro medio de poros para cada muestra de óxido de metal de transición, calcinados previamente a 873 K .-

| Muestra | Volumen medio de poros (ml/g) | Superficie específica (m ² /g) | Diámetro medio de poros (Å) |
|--|-------------------------------|---|-----------------------------|
| V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ | 0.400 | 168.94 | 92.40 |
| Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 0.477 | 164.00 | 79.89 |
| Mn ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 0.397 | 164.35 | 96.60 |
| Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | 0.360 | 146.63 | 98.20 |
| Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ | 0.379 | 158.47 | 95.80 |
| NiO/Al ₂ O ₃ | 0.402 | 171.34 | 93.80 |
| MoO ₃ /Al ₂ O ₃ | 0.272 | 117.72 | 92.40 |
| γ-Al ₂ O ₃ | 0.477 | 195.09 | 97.80 |

Se estudió la variación de la superficie específica del óxido de Cromo luego de ser sometido a diferentes valores de temperatura y durante diferentes intervalos de tiempo. Se observa una influencia de estas dos variables en el valor de superficie específica.

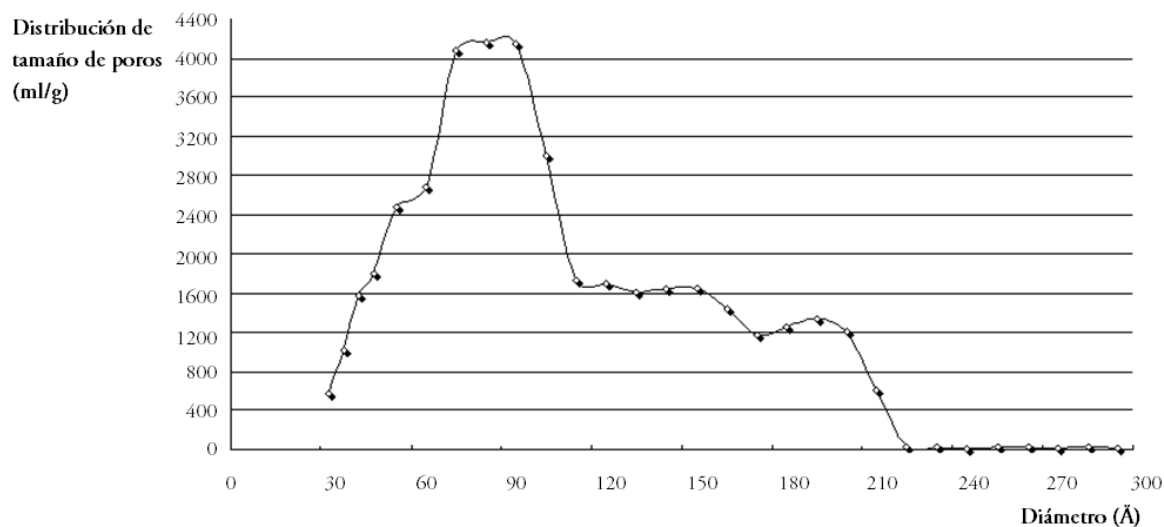
- Tabla 6: Variación de superficie BET de acuerdo a la temperatura y tiempo del tratamiento del óxido de cromo soportado en alúmina¹⁴.-

| T(K) | Tiempo (hs) | Superficie Específica B.E.T. (m ² /g) |
|------|-------------|--|
| 1173 | 1 | 163 |
| 1173 | 5 | 124 |
| 1273 | 1 | 166 |
| 1273 | 5 | 149 |
| 1323 | 1 | 234 |
| 1323 | 5 | 148 |

A continuación se representa la distribución del tamaño de los poros (Å vs. ml/g) para cada óxido de metal de transición.

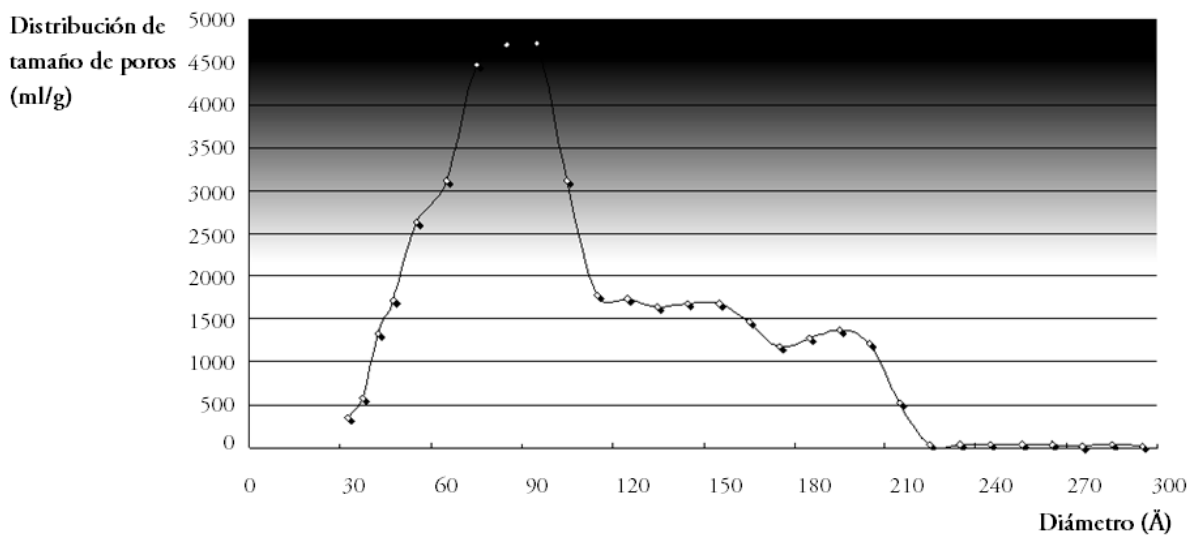
¹⁴ Resultados de experiencias realizadas en 2007 en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias de la UNED, Madrid.

Óxido de Cobalto (Co_3O_4):



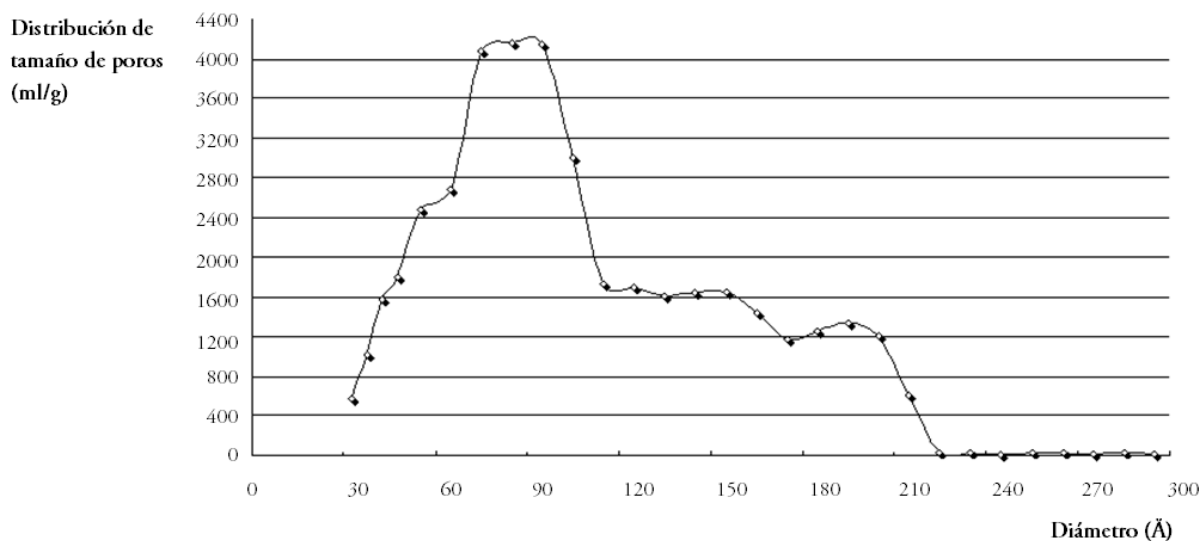
- Figura 51: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Cobalto calcinado a 873 K.-

Óxido de Vanadio (V_2O_5):



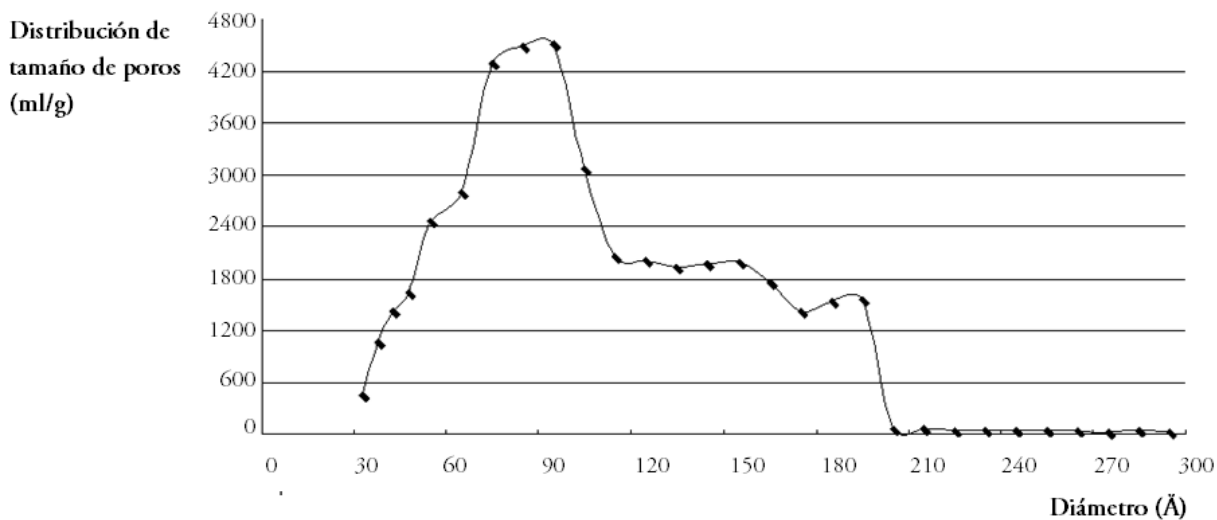
- Figura 52: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Vanadio calcinado a 873 K.-

Óxido de Hierro (Fe_2O_3):



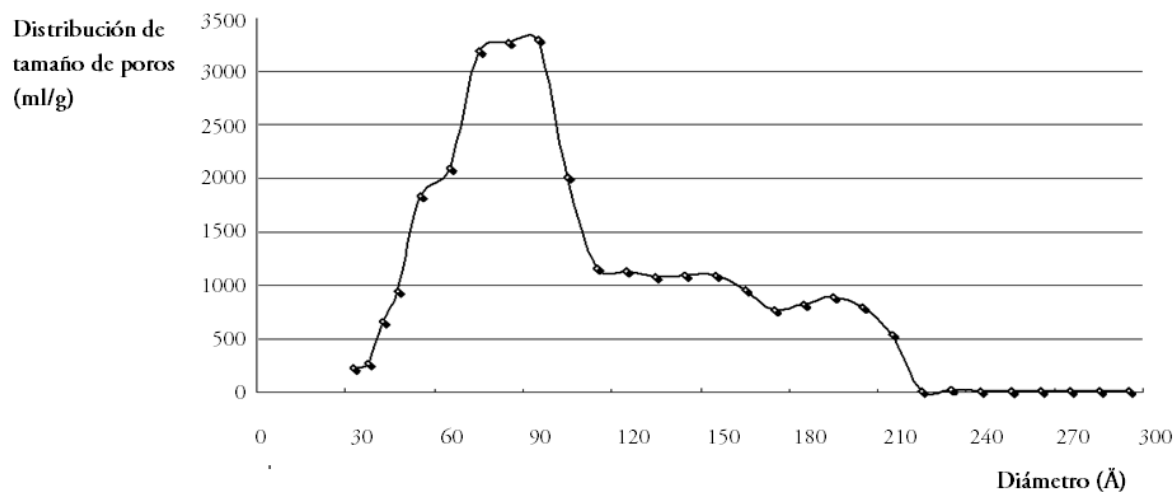
- Figura 53: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Hierro calcinado a 873 K.-

Óxido de Manganeseo (Mn_2O_3):



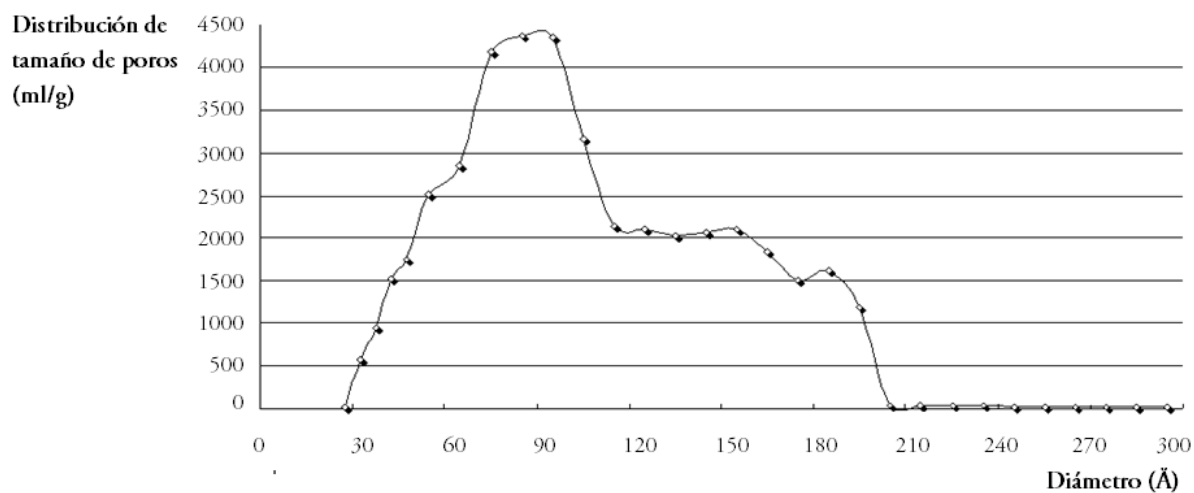
- Figura 54: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Manganeseo calcinado a 873 K.-

Óxido de Molibdeno (MoO_3):



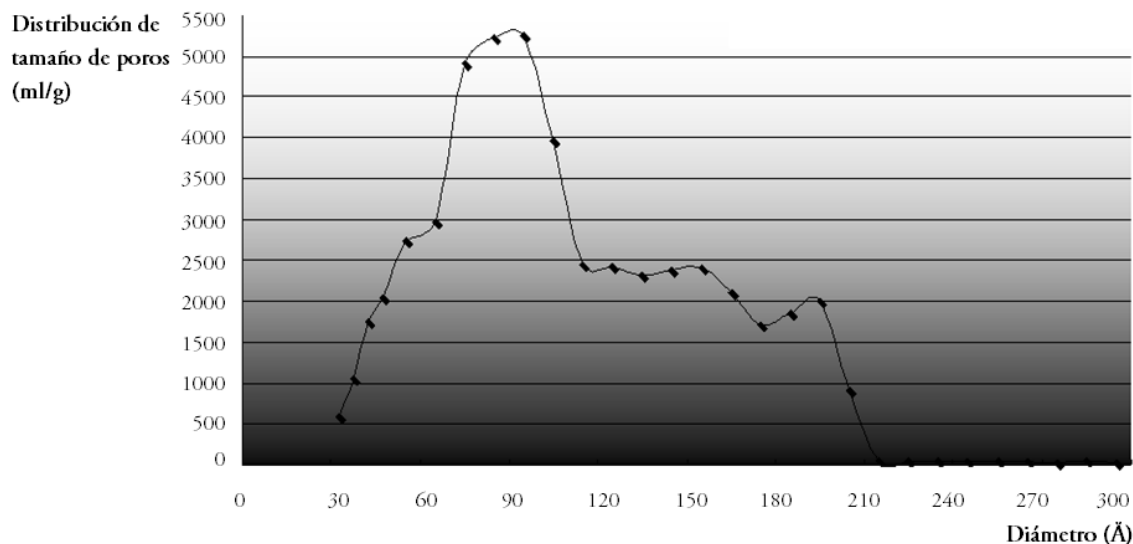
- Figura 55: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Molibdeno calcinado a 873 K.-

Óxido de Níquel (NiO):



- Figura 56: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Níquel calcinado a 873 K.-

Gamma Alúmina (Al_2O_3): para una muestra sometida a 873 K de temperatura previamente al análisis BET, la gráfica de la relación entre el volumen y el diámetro de poros es:

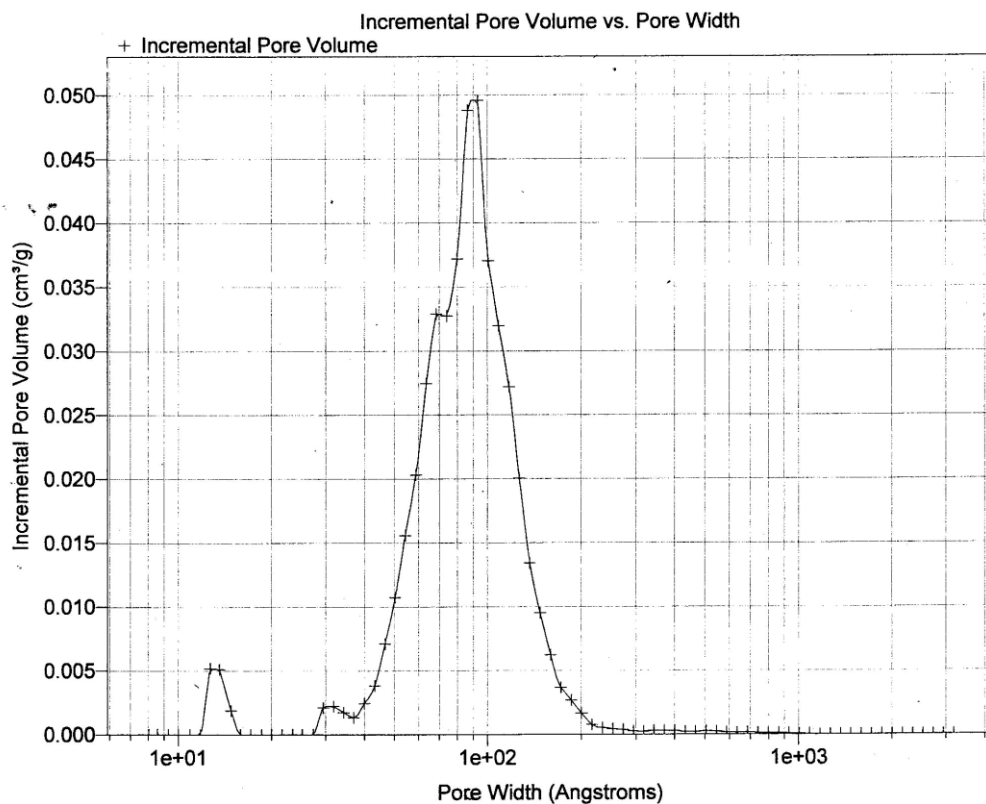


- Figura 57: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Aluminio calcinado a 873 K.-

Se observa que la alúmina es el óxido con mayor volumen medio de poros (con 0.477 ml/g) y mayor superficie específica (195.09 m^2/g), motivos por los cuales es un sólido empleado para adsorber una gran diversidad de gases, y fue utilizado como soporte para los demás catalizadores.

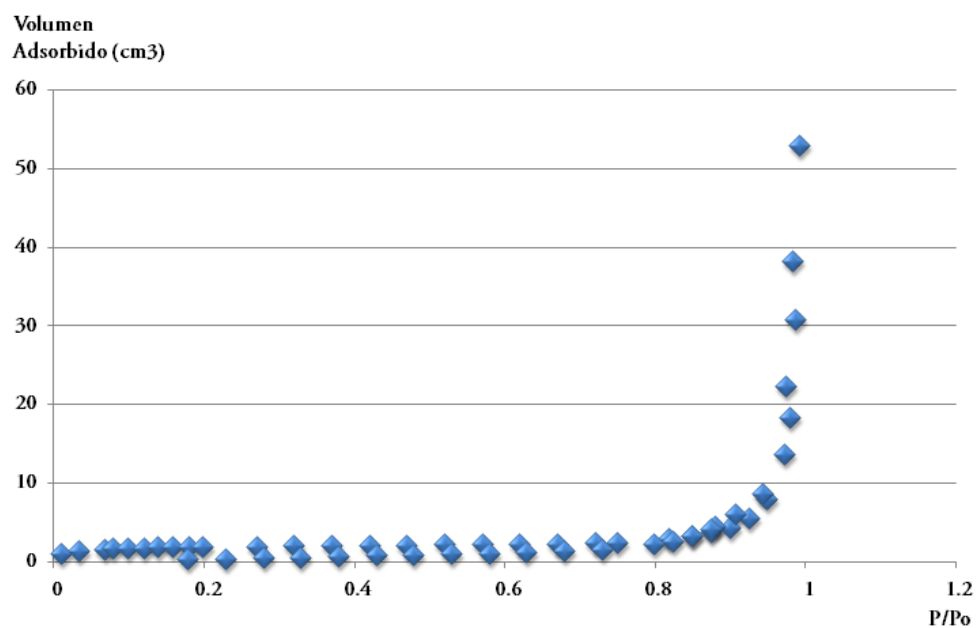
Por medio de las experiencias realizadas en el presente trabajo de tesis, se verifica que no presenta actividad catalítica en la adsorción de los óxidos de azufre en su superficie.

Óxido de cromo (Cr_2O_3): luego de concluir que el óxido de cromo es el sustrato más eficiente para adsorber óxidos de azufre, se realizó un estudio más detallado para la caracterización de su superficie. A 873 K, la relación entre el volumen y el diámetro de poros es:

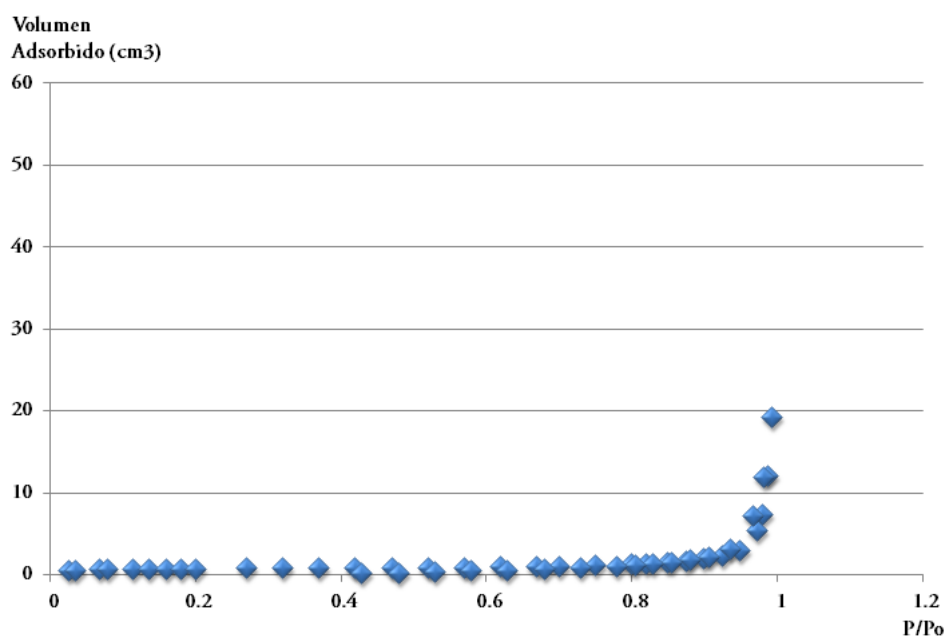


- Figura 58: Distribución del diámetro en función del volumen de poros para el óxido de Cromo calcinado a 873 K.-

Por medio del estudio del volumen de N_2 adsorbido en los poros del óxido de cromo respecto de la relación de presiones, se determinó que la superficie específica a 873, 973 y 1023 K es de $165 \text{ m}^2/\text{g}$.



- Gráfica 59: Superficie BET del óxido de cromo a 873 K.-



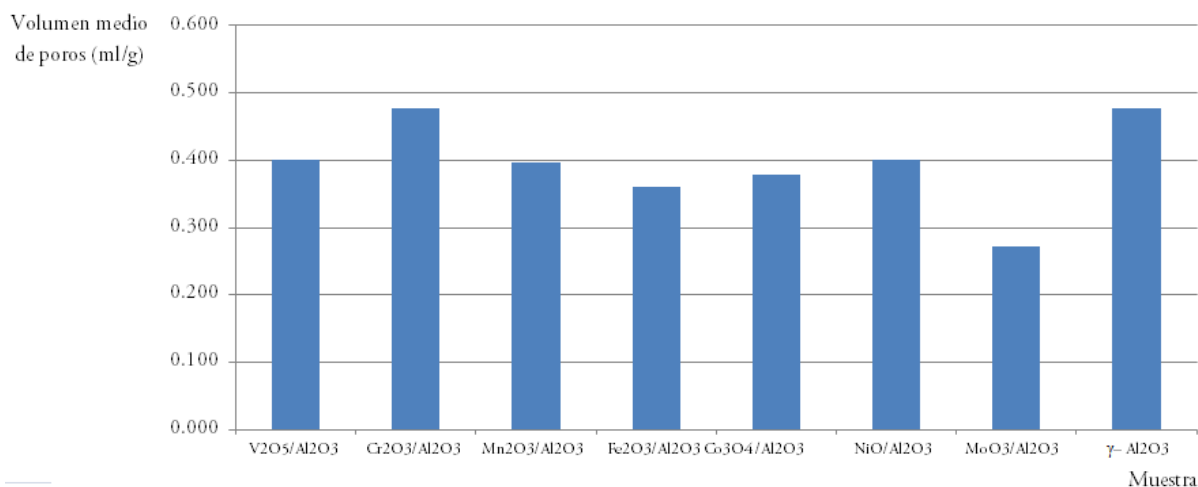
- Gráfica 60: Superficie BET del óxido de cromo a 1073 K.-

Con la finalidad de conocer si hay variación de la superficie específica de este sólido, en función de la temperatura de trabajo, se realizaron análisis BET en muestras sometidas a un intervalo de temperaturas entre 1023 y 1123 K. Los resultados permiten concluir que hay una disminución de la superficie específica de un 25%, ante un incremento de 100K.

- Tabla 7: Variación de superficie BET de acuerdo a la temperatura y tiempo del tratamiento del óxido de cromo soportado en alúmina¹⁵.-

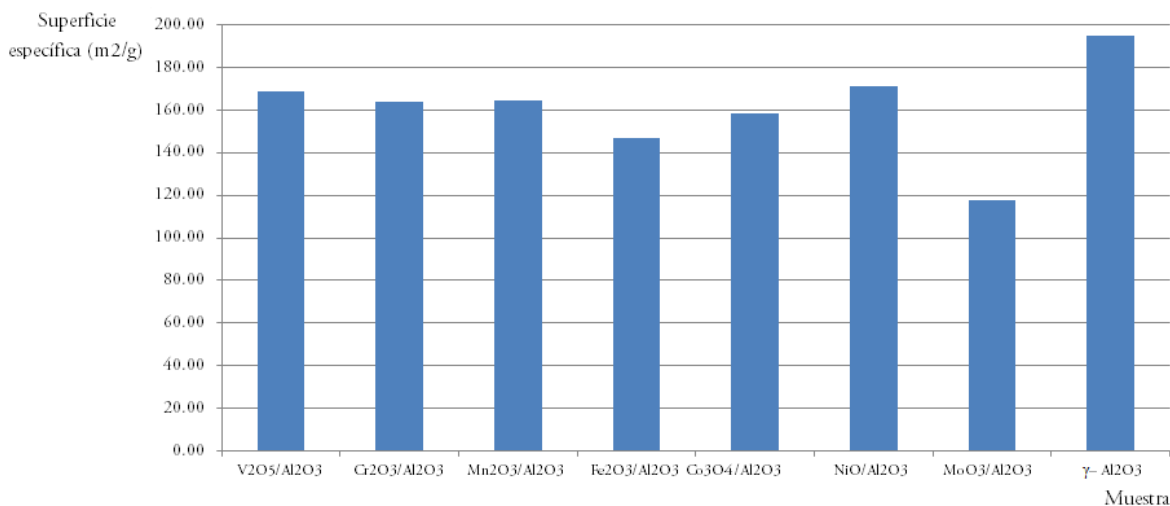
| Temperatura (K) | Tiempo (h) | Superficie BET (m ² /g) |
|-----------------|------------|------------------------------------|
| 1023 | 1 | 166 |
| 1023 | 5 | 149 |
| 1073 | 1 | 134 |
| 1073 | 5 | 148 |
| 1123 | 1 | 123 |
| 1123 | 5 | 124 |

Finalmente, se condensó la información detallada anteriormente, para comparar la superficie específica de cada sólido y el diámetro medio de sus poros con los valores de los demás. Estos estudios fueron realizados en muestras sometidas a 873 K de temperatura.



- Figura 61: Comparación del volumen medio de poros de cada muestra de catalizador soportado en Alúmina.-

¹⁵ Resultados de experiencias realizadas en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias de la UNED, Madrid.



- Figura 62: Comparación de la superficie específica de cada muestra de catalizador soportado en Alúmina.-

Espectroscopía electrónica de Rayos X: XPS

La técnica XPS permite detectar cuali- y cuantitativamente qué átomos y cuántos hay en una superficie y el estado de oxidación de los mismos, además de caracterizar los enlaces químicos y cuantificar la contaminación superficial generada en los procesos de fabricación. Es el método de caracterización de superficies más utilizado en la actualidad. La razón es que esta técnica genera un alto contenido de información y es flexible para ser utilizada en una gran variedad de muestras. Permite la identificación de todos los elementos presentes, con excepción del hidrógeno y el helio.

Procedimiento experimental:

Se hace incidir con radiación X sobre la muestra, cuya energía es transferida a los electrones internos de los átomos presentes como energía cinética. Cuando los electrones son emitidos, *la energía cinética es medida por el equipo detectándose así las diferentes clases de átomos presentes en la muestra.*

El área bajo la curva en el proceso de deconvolución de los picos obtenidos en el espectro nos brinda la relación cuantitativa entre las diferentes clases de átomos existentes en la superficie.



- Figura 63: Espectrofotómetro de Rayos X con el cual se procesaron los resultados presentados en la tesis.
Se encuentra en el Instituto de Catálisis de Barcelona, España.-

La técnica está basada en el efecto fotoelectrónico, el cual consiste en la emisión de electrones de la superficie de un sólido. En 1954, el Prof. Siegbahn propuso el primer espectrómetro electrónico de alta resolución para determinar electrones irradiando la superficie de un sólido con rayos X. En 1969, se realizó en Estados Unidos el primer instrumento XPS monocromático comercial.

En la etapa 1, la radiación incidente es de gran energía lo que posibilita la ionización de un electrón interno. Midiendo la energía cinética del electrón arrancado y la energía de la radiación incidente se puede medir la energía de ligadura (energía de enlace) que depende del átomo que se estudia.

En la etapa 2 un electrón de un nivel superior puede relajarse para ocupar el nivel vacío con la emisión de fotones de energía de los rayos-X. Midiendo la energía de esos fotones es posible cuantificar la composición elemental de la muestra. Esos fotones que provienen de la relajación anterior pueden servir para ionizar electrones secundarios. Estos electrones son conocidos como electrones Auger y sus E_c no dependen de la energía de la radiación incidente, a diferencia de los electrones primarios.

En la etapa 3, los electrones de niveles superiores pueden relajarse para ocupar los niveles vacíos que dejan los electrones Auger. Por último, en la etapa 4, se puede cuantificar la radiación que se transmite a través de la muestra (la que no se absorbe) y sus variaciones (variaciones en la absorción) originan la técnica XAS.

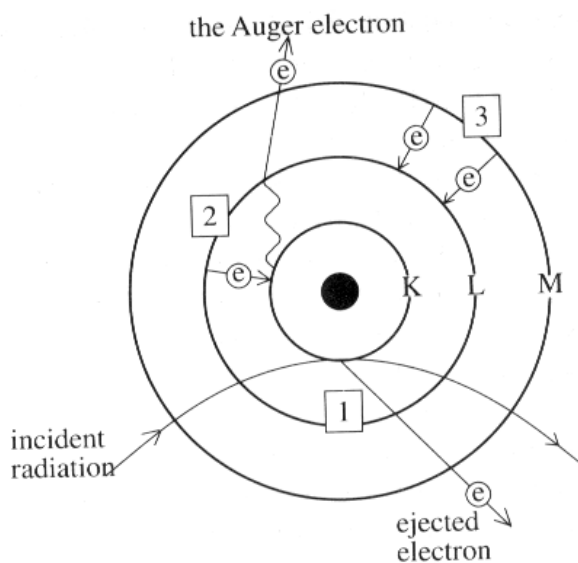
Una vez obtenido el espectro general (*survey*) y el de las zonas de interés previamente definidas en función de los elementos que se espera hallar, se procede a la deconvolución de los picos y a la medición del área bajo los picos deconvolucionados.

Luego se calcula el porcentaje de los átomos de A respecto al total de los átomos de interés, es decir, porcentaje de átomos del elemento A en superficie relacionado con el resto de los átomos de interés cuyas áreas sumadas constituyen el 100 %.

$$\%A = \frac{\text{Área} / \text{Factor}}{\sum \text{Áreas} / \text{Factores}} \quad (4.2)$$

Los rayos-X también son absorbidos por la materia (interacción inelástica) que producen consecuencias como transiciones electrónicas de los niveles internos de los átomos. En consecuencia, el material puede responder de diversas formas a la absorción de rayos-X lo que origina un conjunto de técnicas relacionadas pero que pueden dar información complementaria. Con esta técnica se pueden analizar:

- las energías de los electrones primarios emitidos que constituye la técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy),
- la energía de los electrones secundarios emitidos (electrones Auger) lo que da lugar a la técnica Auger;
- las energías de los rayos-X emitidos por la muestra que constituye la técnica XRF (X-Ray Fluorescence);
- el espectro de energías absorbidas por la muestra lo que da lugar a las técnicas EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) y XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).



- Figura 64: Interacción de los rayos-X con un átomo.-

XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial. No solo se pueden, mediante las intensidades de los picos, cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie, sino que se puede tener idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas, mediante el valor de las energías de ligadura.

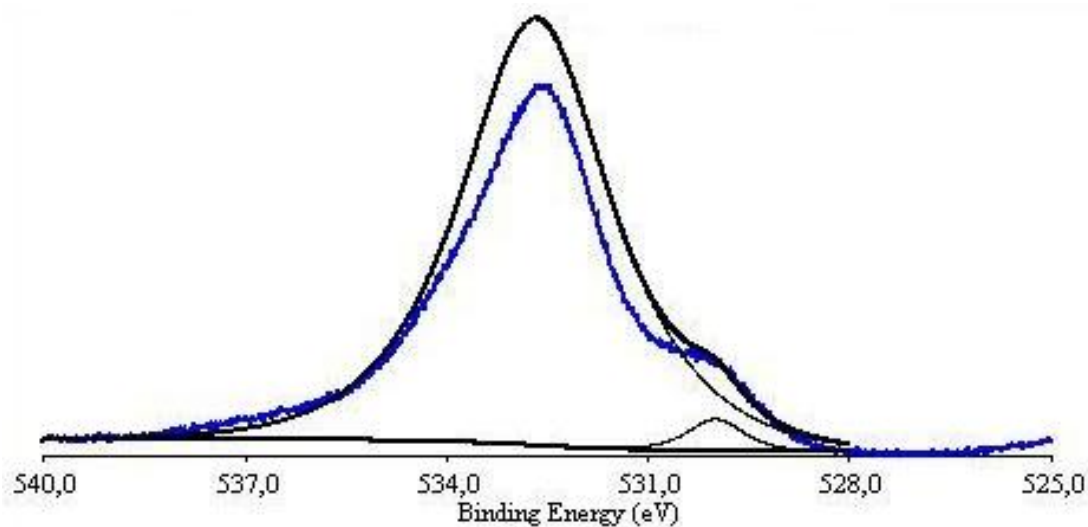
Dado el alto costo de realización de los análisis por XPS, se trabajó solamente sobre el Cr_2O_3 a 873, 973 K y 1173 K, y sobre los óxidos de V_2O_5 , Fe_2O_3 y Mn_2O_3 a 873 K.

Óxido de Cromo:

La energía de unión para el cromo en Cr_2O_3 es de 576,6 eV y para el O_2 , en la misma sustancia, 530.2 eV (National Institute of Standards and Technology). Estos resultados fueron obtenidos en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias de la UNED, Madrid.

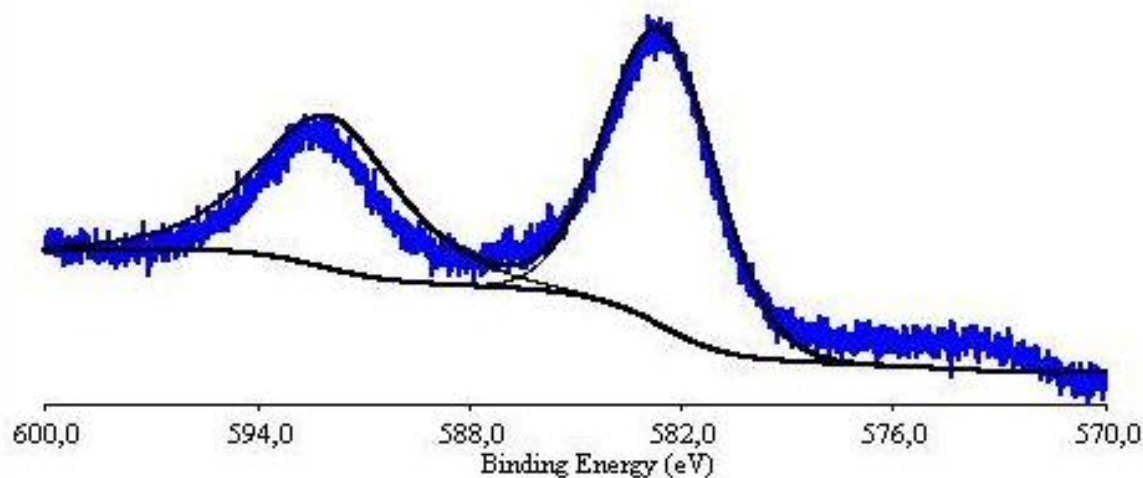
Análisis de muestras sometidas a 973 K:

■ Óxido de cromo. O1s:



- Figura 65: Pico ubicado entre los 545 y los 528 eV, lo que indica presencia de oxígeno 1s para muestras sometidas a 12hs a 973 K de temperatura.-

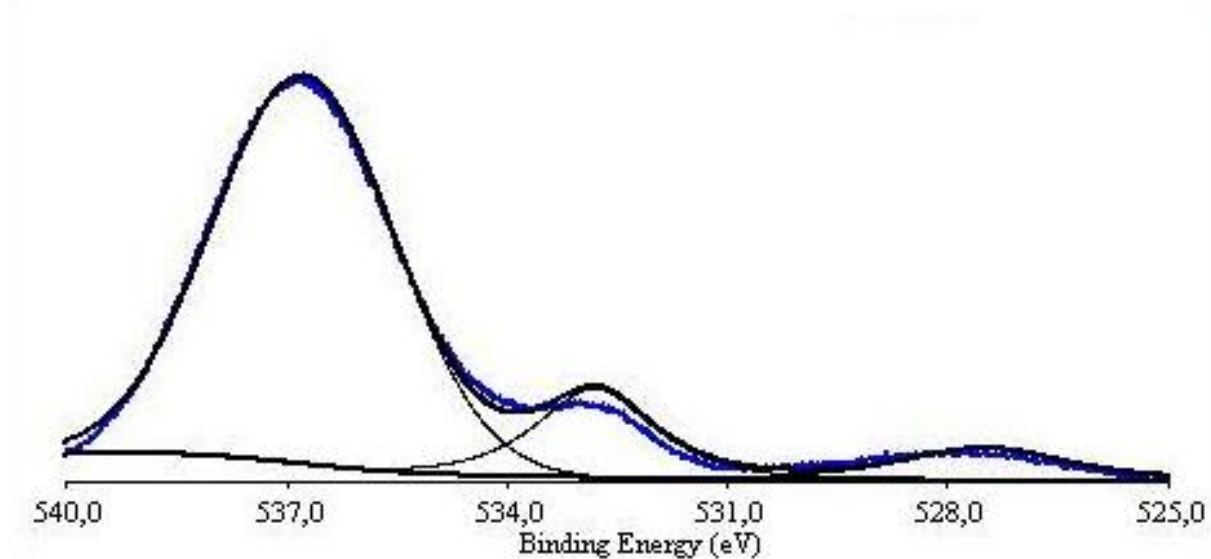
■ Óxido de cromo. Cr2p:



- Figura 66: Picos ubicados entre los 600 y los 576 eV, lo que indica presencia de cromo 2p para muestras sometidas a 12hs a 973 K de temperatura.-

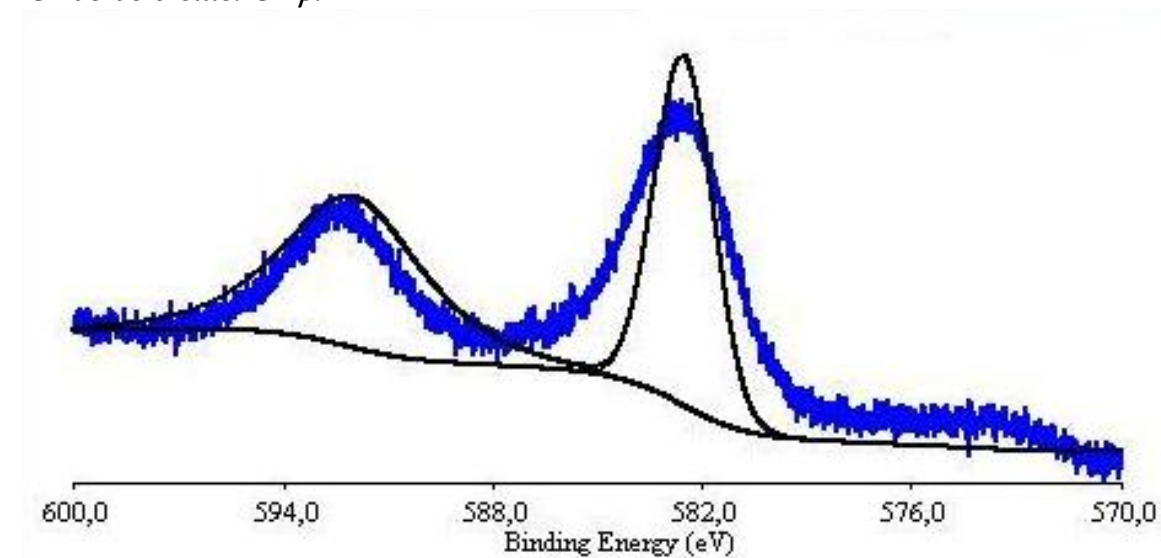
Análisis de muestras sometidas a 1173 K:

■ Óxido de cromo. O1s:



- Figura 67: Pico ubicado entre los 540 y los 534 eV, lo que indica presencia de óxido de cromo con oxígeno 1s, para muestras sometidas a 12hs a 1173 K de temperatura.-

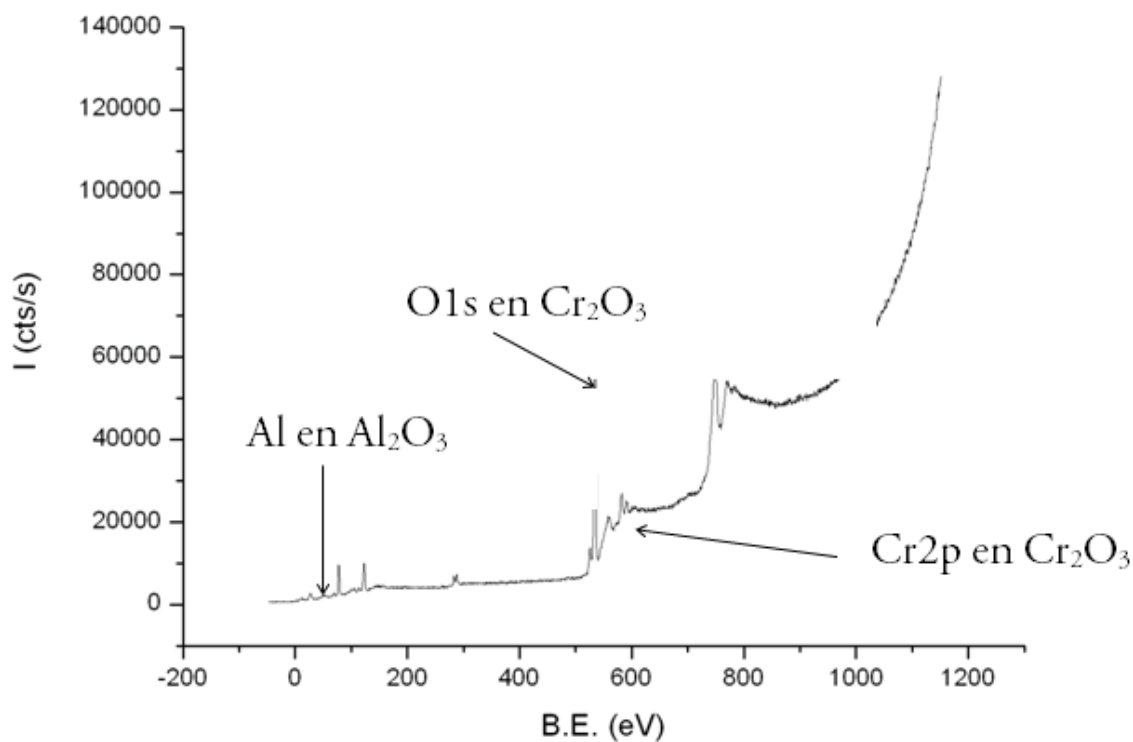
■ Óxido de cromo. Cr2p.



- Figura 68: Picos ubicados entre los 600 y los 570 eV, lo que indica presencia de óxido de cromo con cromo 2p para muestras sometidas a 12hs a 1173 K de temperatura.-

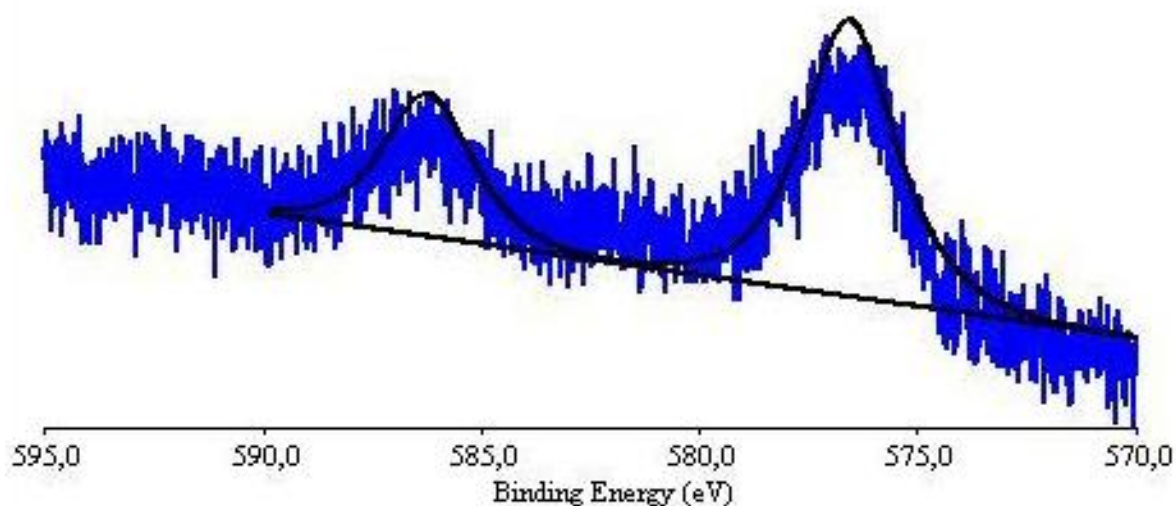
Análisis de muestras sometidas a 873 K:

■ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin utilizar - Barrido de todo el espectro ¹⁶



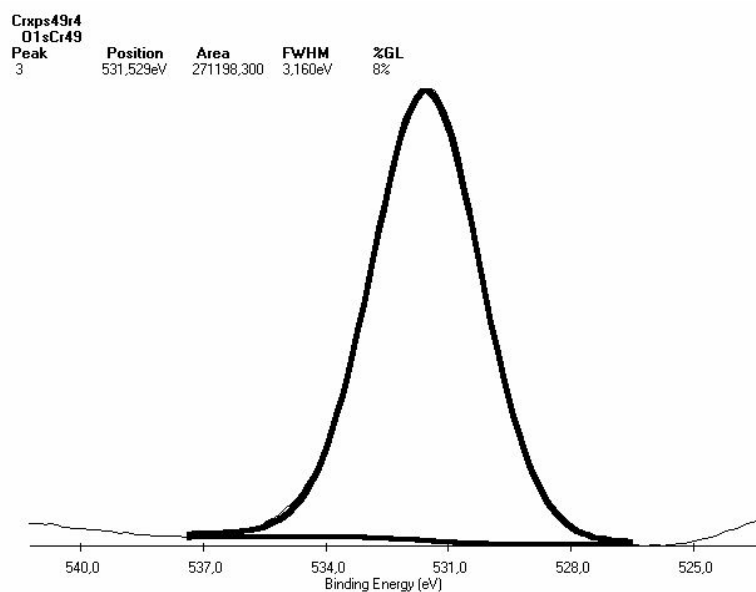
- Figura 69: Barrido del espectro completo mediante XPS, donde se observan los picos ubicados entre los 0 y los 900 eV, lo que indica presencia de óxido de aluminio y el óxido de cromo con oxígeno 1s y cromo 2p, para muestras sometidas a 12hs a 873 K de temperatura.-

■ Óxido de cromo. Cr2p.



- Figura 70: Picos ubicados entre los 595 y los 570 eV, lo que indica presencia de óxido de cromo con cromo 2p para muestras sometidas a 12hs a 873 K de temperatura.-

■ Óxido de cromo. O1s.



- Figura 71: Pico ubicado entre los 537 y los 528 eV, lo que indica presencia de oxígeno i para muestras sometidas a 12hs a 873 K de temperatura.-

Óxido de vanadio:

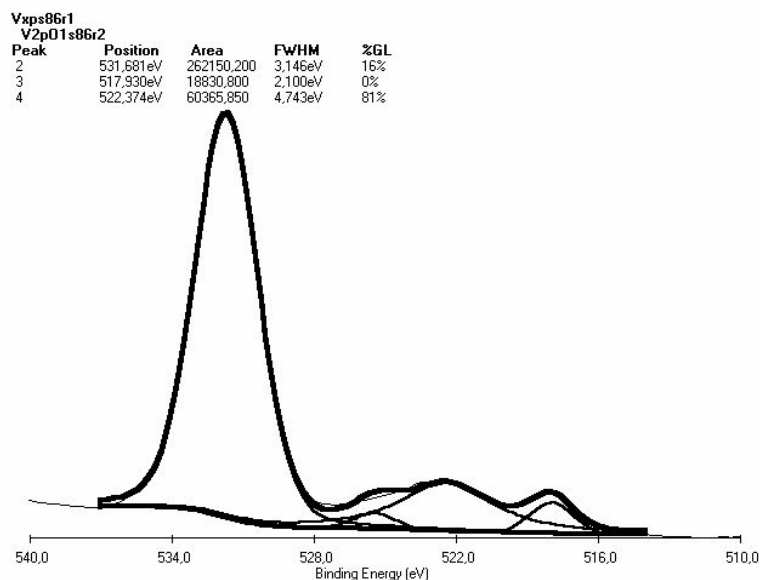
En la tabla siguiente se presentan la superficie específica, los cubrimientos teóricos y las energías de enlace del $V2p_{3/2}$ medidas mediante espectrometría XPS [13].

- Tabla 8: Porcentaje de cubrimiento teórico de V_2O_5 sobre Al_2O_3 , superficie específica y energía de enlace del átomo de Vanadio $2p_{3/2}$ para diferentes proporciones de V_2O_5 sobre su soporte -

| Muestra | V(%) Teórico | Cubrimiento teórico de la monocapa | Área BET(m ² /g) | Energía de enlace $V2p_{3/2}$ (eV) |
|-------------------|-----------------|--|--------------------------------|--|
| Al_2O_3 | - | - | 132.00 | - |
| $V_{1.4}/Al_2O_3$ | 1.40 | 0.13 | 133.00 | 515.70 |
| $V_{2.7}/Al_2O_3$ | 2.70 | 0.25 | 131.00 | 516.00 |
| $V_{4.3}/Al_2O_3$ | 4.30 | 0.40 | 103.00 | 516.20 |
| $V_{5.1}/Al_2O_3$ | 5.10 | 0.48 | 125.00 | 516.60 |
| V_2O_5 | - | - | - | 516.90 |

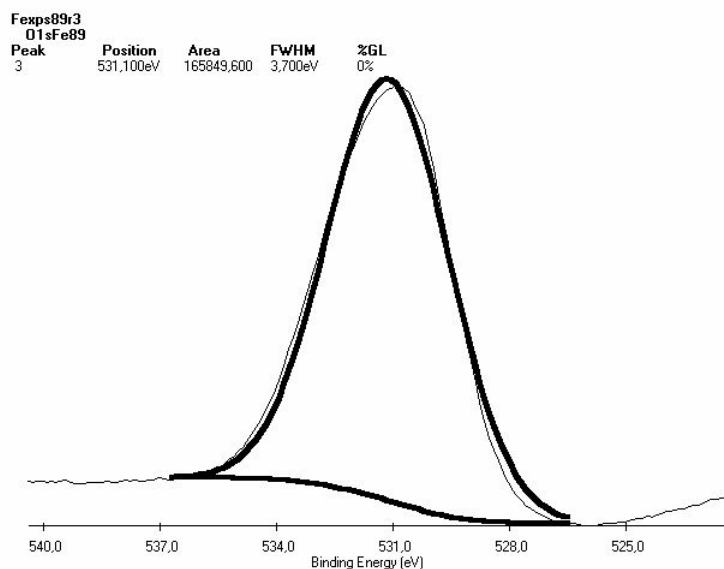
Los catalizadores con bajo contenido de vanadio presentan energías de enlace del $V2p_{3/2}$ que sugieren la presencia de especies superficiales de vanadio con un estado de oxidación +4, lo que indica una fuerte interacción con el soporte de $\gamma-Al_2O_3$. Para los sólidos de alto contenido de vanadio, los valores de BE indican que, predominantemente se encuentran sobre la superficie especies V^{+5} .

Análisis de muestras sometidas a 873 K:



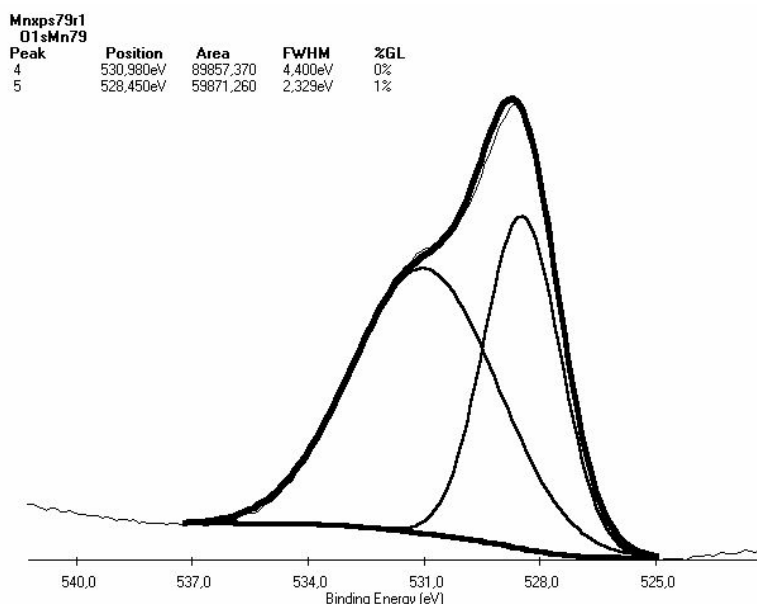
- Figura 72: Picos ubicados entre los 534 y los 516 eV, obtenido de los espectros XPS realizados sobre muestras de óxido de vanadio sometidas a 12hs a 873 K de temperatura, lo que indica presencia de vanadio con estado de oxidación 2p.-

Óxido de hierro. O1s.



- Figura 73: Pico ubicado entre los 540 y los 528 eV, obtenido de los espectros XPS realizados sobre muestras de óxido de hierro sometidas a 12hs a 873 K lo que indica presencia de oxígeno 1s.-

Óxido de manganeso. O1s.



- Figura 74: Picos ubicados entre los 537 y los 525 eV, obtenido de los espectros XPS realizados sobre muestras de óxido de manganeso sometidas a 12hs a 873 K de temperatura, lo que indica presencia de oxígeno 1s.-

Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

El estudio espectroscópico de átomos o de iones elementales con radiación ultravioleta y visible sólo se puede hacer en fase gaseosa, que es donde los átomos se encuentran bien separados entre sí. Por eso el primer paso en todos los procesos espectroscópicos atómicos es la atomización, proceso por el cual la muestra se volatiliza y descompone de forma que produce un gas atómico.

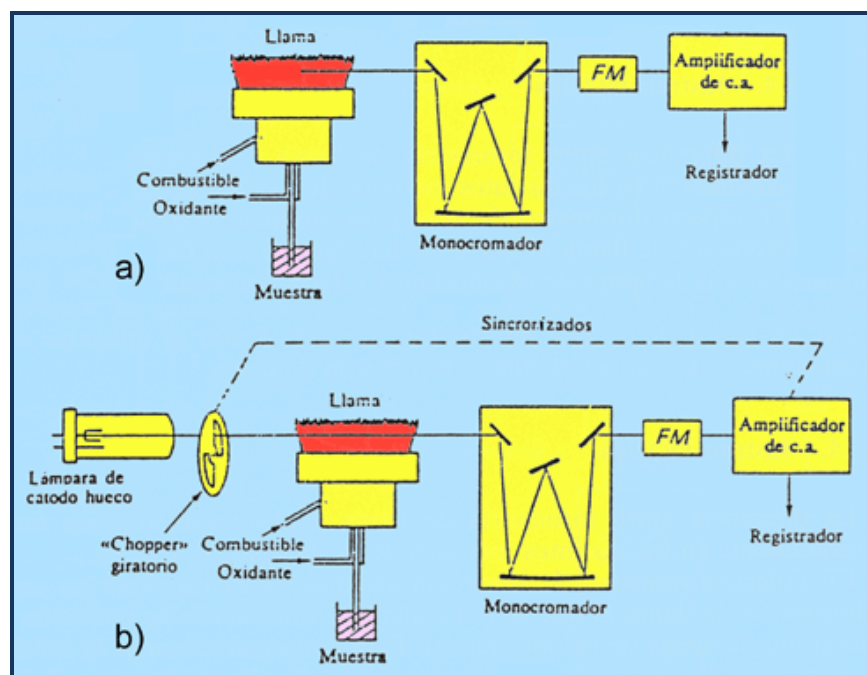
La absorción de radiación de una determinada frecuencia (característica para cada átomo) se da cuando una transición se produce hacia un estado excitado del átomo. Luego se mide la intensidad de la radiación emitida a la frecuencia característica a la relajación al estado inicial (técnicas espectrofotométricas de emisión). Pueden identificarse tres clases de procesos de emisión que difieren en cómo la sustancia alcanza el estado excitado previo a la emisión:

- Emisión a partir de una excitación electromagnética.
- Emisión a partir de excitación térmica.
- Emisión a partir de excitación eléctrica.

Procedimiento experimental:

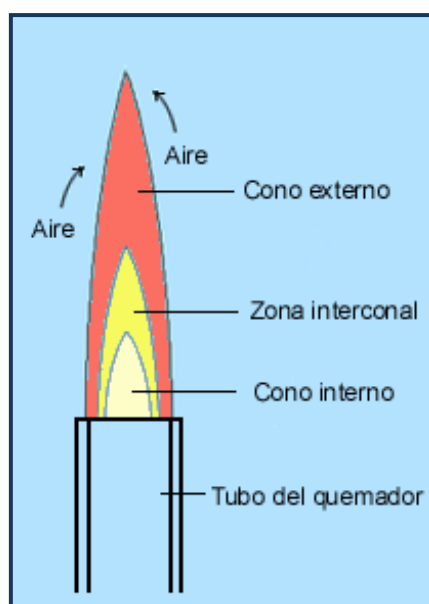
La *fotometría de llama* es una técnica de emisión que utiliza una llama como fuente de excitación y un fotodetector electrónico como dispositivo de medida. Es un método de análisis cuantitativo sencillo y preciso para el análisis de metales alcalinos, la mayor parte de los metales alcalinotérreos y algún otro elemento metálico. También es posible realizar un análisis cualitativo examinando todas las longitudes de onda del espectro de emisión. Su aplicación es limitada si se compara con la espectroscopía de emisión ordinaria, ya que la energía de la llama permite excitar únicamente de 30 a 50 elementos de una muestra disuelta, según el tipo de llama utilizada.

La *espectrofotometría de absorción atómica* es una técnica muy relacionada con la fotometría de llama ya que se utiliza una llama para atomizar la disolución de la muestra de modo que los elementos a analizar se encuentran en forma de vapor de átomos. Ahora bien, en absorción atómica existe una fuente independiente de luz monocromática, específica para cada elemento a analizar y que se hace pasar a través del vapor de átomos, midiéndose posteriormente la radiación absorbida.



- Figura 75: Esquema de espectrofotómetro de emisión de llama (a) y el de absorción atómica (b). -

La AAS se basa en la atomización por llama: la radiación, emitida en rayas, procedente de un tipo especial de fuente externa atraviesa el cono interior de la llama, en la cual se encuentran las especies atómicas existentes resultantes de la volatilización de la muestra, pasa a través de un monocromador y llega a la superficie de un detector de radiación. Se usan fuentes que emiten rayas de radiación, de la misma longitud de onda que el pico de absorción del analito. Típicamente, el espectro de absorción de la radiación procedente de la fuente externa por las especies atómicas existentes en la llama presenta la forma de una serie de picos estrechos (líneas o rayas) que resultan de transiciones de un electrón desde el estado fundamental a un nivel energético superior.



-Figura 76: Una llama típica consta de: cono interno, cono externo y zona entre conos.-

La llama tiene tres funciones básicas:

- a- permite pasar la muestra a analizar del estado líquido a estado gaseoso,
- b- descompone el elemento de interés en átomos individuales o en moléculas sencillas y
- c- excita estos átomos o moléculas.

La llama debe tener la temperatura adecuada, para formar un ambiente gaseoso que permita las funciones mencionadas. Además, el ruido de fondo de la llama no debe interferir en las observaciones.

El *cono interno* es la zona que produce una combustión parcial (sin equilibrio térmico), que se calienta por conducción y radiación a partir de la región más caliente que se encuentra sobre ella. Allí se forman los productos de oxidación intermedios, se produce una gran emisión de luz (a partir del combustible y no de la muestra), una elevada ionización y una gran concentración de radicales libres. Sin embargo, es muy poco utilizada para trabajo analítico. Por encima de la región del cono interno se encuentra la zona *interconal*, es la parte más caliente, donde se da la combustión completa, alcanzando un equilibrio termodinámico. Esta llama es la que se utiliza en análisis por fotometría de llama y espectroscopía de absorción atómica. La altura varía considerablemente con el tipo de quemador, la naturaleza de los gases utilizados y su velocidad de flujo.

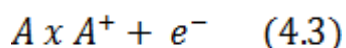
La región del *cono externo* es una zona de combustión secundaria en la que los productos parcialmente oxidados como el monóxido de carbono pueden completar su combustión. Esta región se enfría por el aire circundante y es, en general, poco útil.

Fenómenos que tienen lugar en la llama:

1. Se evapora el agua o los otros disolventes dejando como residuo diminutas partículas de sal seca.
2. La sal seca se vaporiza, es decir, pasa al estado gaseoso.
3. Las moléculas gaseosas, o una parte de ellas, se disocian progresivamente dando lugar a átomos neutros o radicales. Estos átomos neutros son las especies absorbentes en espectroscopía de absorción atómica y son las especies emisoras en fotometría de llama.
4. Parte de los átomos neutros se excitan térmicamente o se ionizan. La fracción excitada térmicamente es importante en análisis por fotometría de llama ya que el retorno al estado fundamental de los electrones excitados es el responsable de la emisión de la luz que se mide.
5. Parte de los átomos neutros o de los radicales que se encuentran en la llama pueden combinarse para formar nuevos compuestos gaseosos. La formación de estos compuestos reduce la población de los átomos neutros en las llamas y constituye las llamadas interferencias químicas que se presentan en los métodos de análisis que utilizan llamas.

La eficacia con que las llamas producen átomos neutros tiene mucha importancia. La llama de óxido nitroso-acetileno, que es más caliente que la de aire acetileno, parece ser más efectiva para la formación de átomos neutros. Los metales alcalinos son una excepción, probablemente debido a que la ionización es apreciable en la llama caliente. En cualquier caso, estos dos tipos de llama son los más adecuados para fotometría de llama y absorción atómica.

A las temperaturas ordinarias de llamas es relativamente baja la fracción de átomos del estado fundamental que se excita. Sólo si la temperatura de la llama es muy elevada la fracción de átomos excitados empieza a ser apreciable. Por eso hay que controlar la llama en la fotometría de emisión. La ionización que tiene lugar en las llamas produce normalmente la pérdida de un sólo electrón y se puede representar:



Donde,

A = átomo neutro,

A^+ = su ión positivo,

e^- = electrón libre

Este proceso de disociación depende de la concentración o de la presión, ya que una especie se disocia en dos. Al aumentar la presión parcial de los átomos en la llama, según la ley de Le Châtelier, el porcentaje de ionización disminuye.

- Tabla 9: Resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción atómica para las muestras de óxidos de metales de transición estudiadas.-

| Óxido soportado | AAS |
|-----------------|-------------------|
| Vanadio | 7,79 % (como V) |
| Cromo | 7,62 % (como Cr) |
| Manganeso | 9,91% (como Mn) |
| Hierro | 8,49 % (como Fe) |
| Níquel | 9,87 % (como Ni) |
| Cobalto | 10,40 % (como Co) |
| Molibdeno | 11,5 % (como Mo) |
| g-alúmina | |

Espectrometría FT-IR

Este procedimiento está basado en el interferómetro de Michelson (desarrollado inicialmente para determinar con exactitud la velocidad de la luz) y en el método del matemático francés Fourier que permite convertir la información obtenida (interferograma) en un espectro.

El método de la transformada de Fourier fue utilizado en un principio por los astrónomos (década del 50) para aislar señales débiles, procedentes de estrellas distantes, del ruido de fondo ambiental. La sección de mayor utilidad práctica de la extensa región IR es la que se extiende entre 4000 y 650 cm^{-1} denominada región infrarroja media. Por lo tanto, el espectro IR obtenido caracteriza la estructura molecular de la muestra, ya que dos moléculas diferentes deben mostrar espectros IR diferentes (a excepción de los isómeros ópticos).

Se tomaron 6 muestras de catalizador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre las cuales se realizaron dos tipos de experiencias: en tres de ellas se estudió la adsorción de SO_2 en presencia de CH_4 y O_2 , y en otras tres se llevó a cabo la oxidación de CH_4 con O_2 , sobre la superficie del catalizador.

Se tiene como objetivo lograr un estudio más detallado de la presencia y cantidad de las especies que han quedado adsorbidas en sus poros.

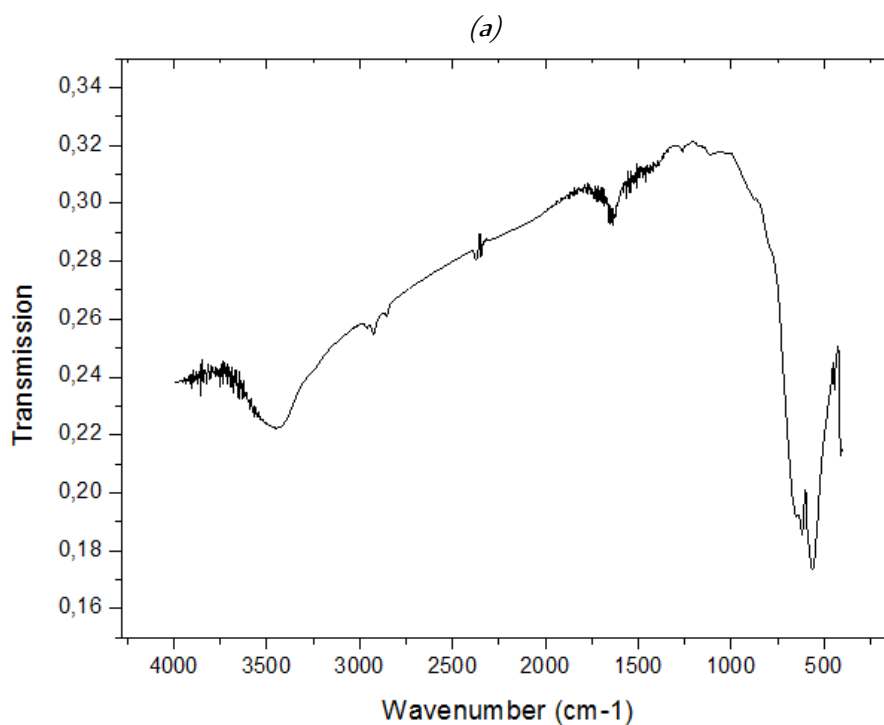
Muestras:

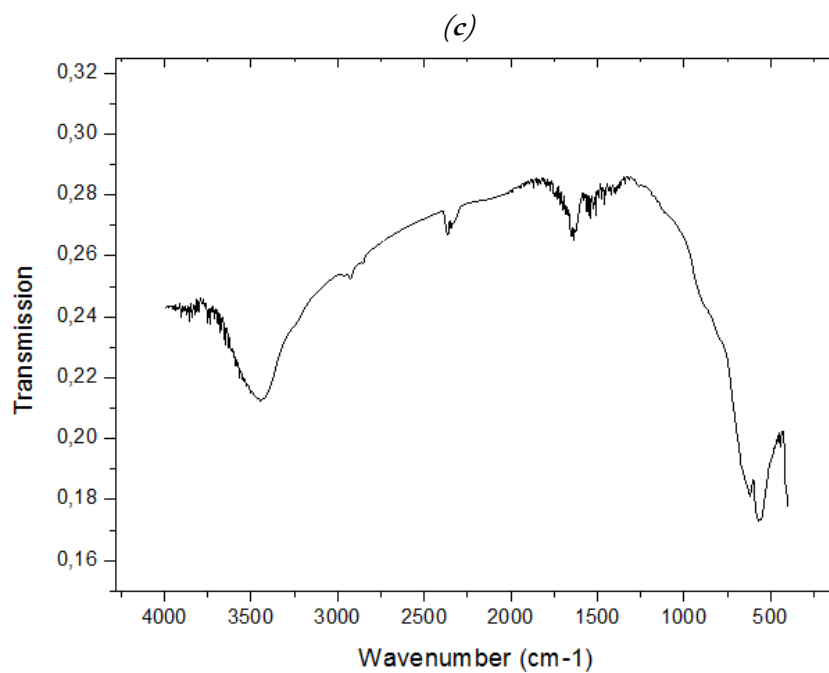
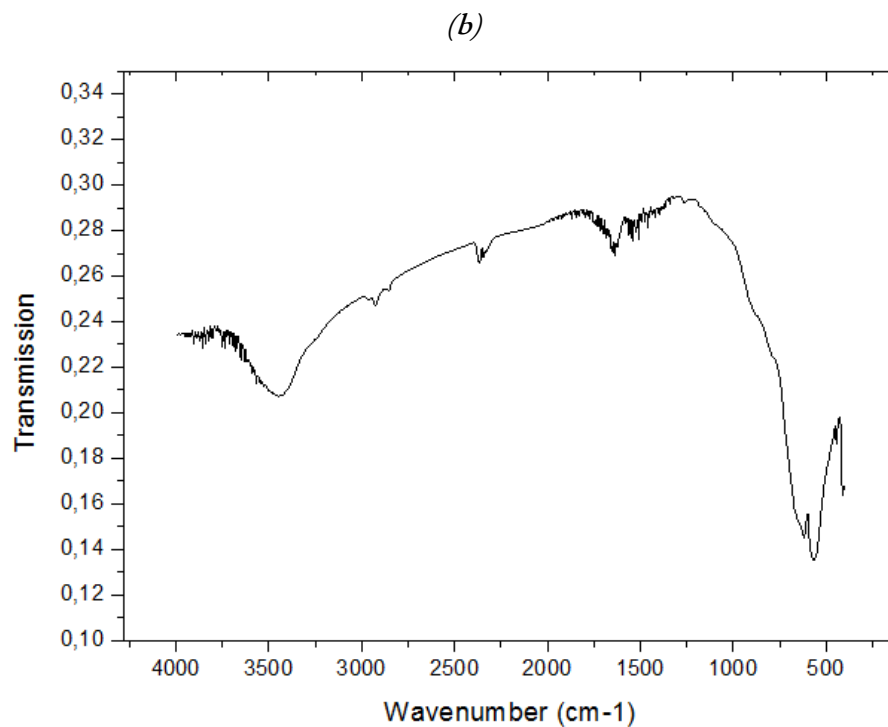
Se realizó un barrido sobre las siguientes muestras:

1. $\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3 muestras
2. $\text{O}_2 + \text{CH}_4$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3 muestras

Resultados: $\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4$ sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Los siguientes espectros corresponden a aquellas muestras de catalizador sobre las cuales se llevó a cabo la adsorción de SO_2 sobre su superficie, en presencia de CH_4 y O_2 .

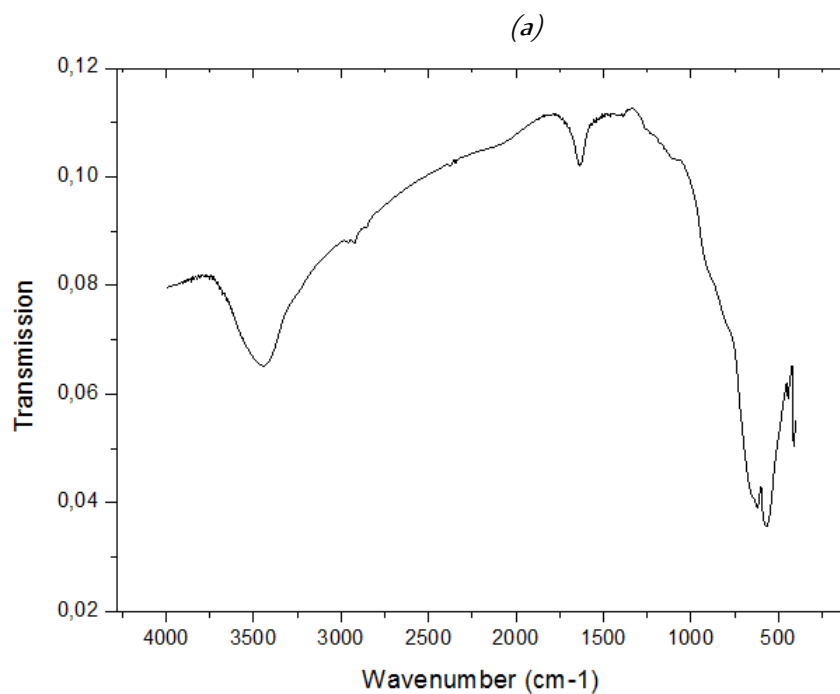


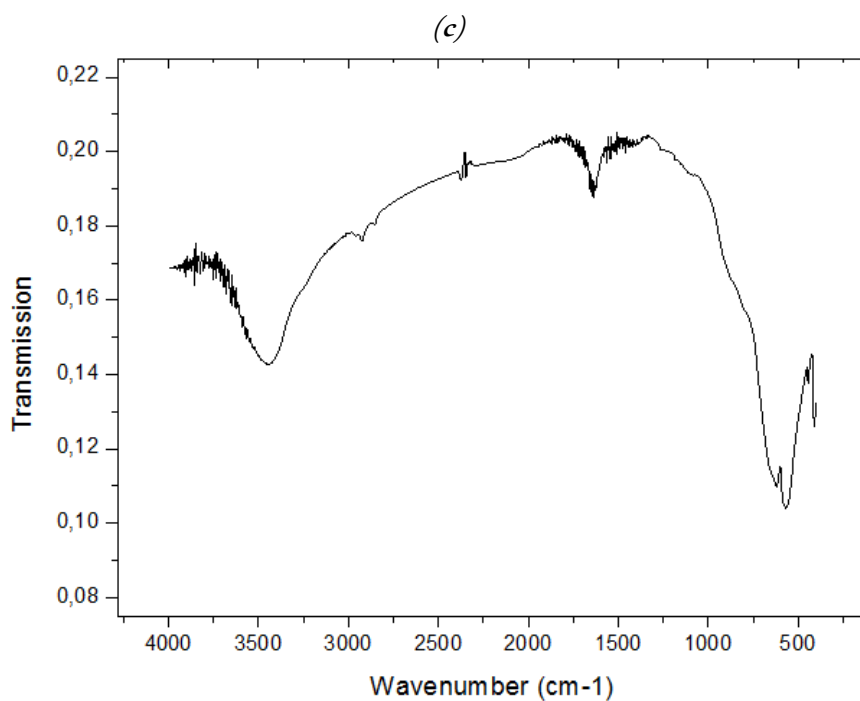
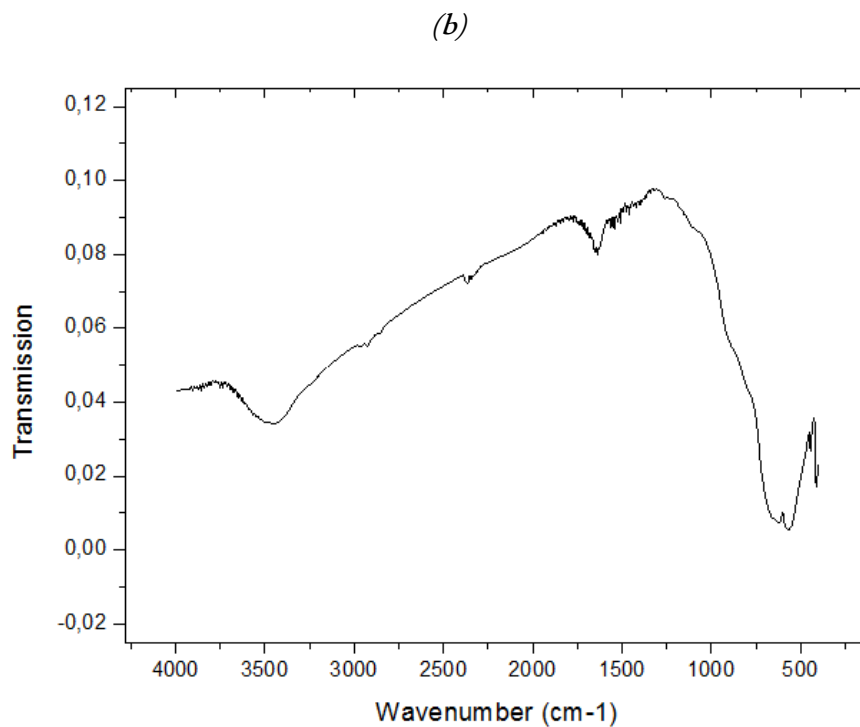


-Figura 77 a, b y c: Espectros FT-IR completos para muestras de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre las cuales se realizaron estudios de oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 y O_2 .

Resultados: $O_2 + CH_4$ sobre Cr_2O_3/Al_2O_3

Los espectros del segundo grupo corresponden a la reacción de oxidación de CH_4 con O_2 sobre la superficie del catalizador.





-Figura 78 a, b y c: Espectros FT-IR completos para muestras de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre las cuales se realizaron estudios de oxidación de CH_4 en presencia de O_2 .

- Tabla 10: Correlación de datos FT-IR para las especies halladas y sus respectivas energías vibracionales para las muestras de catalizadores empleados en la reacción $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. -

| Frecuencia (1/s) | CH4 + O2 | | | Enlace | Frecuencia teórica | Apariencia del pico | | |
|---------------------|----------|---------|---------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|--|--|
| | 2.3.5.g | 2.3.5.h | 2.3.5.k | | | | | |
| 346.578.616 | 0.03426 | 0.06552 | 0.14318 | O-H | 3500-3650 | Fuerte, pronunciado | | |
| 346.385.751 | 0.03424 | 0.06548 | 0.14311 | | | | | |
| 346.192.886 | 0.03423 | 0.06543 | 0.14311 | | | | | |
| 346.000.021 | 0.03425 | 0.0654 | 0.14314 | | | | | |
| 345.807.155 | 0.03428 | 0.06537 | 0.14308 | | | | | |
| 345.561.429 | 0.03429 | 0.06533 | 0.14301 | | | | | |
| 345.421.425 | 0.0343 | 0.0653 | 0.14296 | | | | | |
| 345.222.856 | 0.03429 | 0.06526 | 0.14285 | | | | | |
| 345.035.695 | 0.03422 | 0.06521 | 0.14258 | | | | | |
| 344.484.283 | 0.03414 | 0.06518 | 0.14248 | | | | | |
| 344.649.965 | 0.03416 | 0.06519 | 0.14279 | | | | | |
| 29.624.082 | 0.05509 | 0.08794 | 0.17726 | CH3 | 2960 | Medio | | |
| 296.047.955 | 0.05512 | 0.08793 | 0.17719 | CH stretching - (CH2) | 2850-2950 (2850) | Medio | | |
| 292.576.383 | 0.05514 | 0.08778 | 0.17595 | | | | | |
| 292.383.518 | 0.05517 | 0.08778 | 0.17588 | | | | | |
| 292.190.653 | 0.05525 | 0.08781 | 0.17588 | CH stretching - (CH2) | 2850-2950 (2850) | Débil | | |
| 285.633.239 | 0.05857 | 0.09069 | 0.18031 | | | | | |
| 285.440.374 | 0.05859 | 0.09068 | 0.1802 | | | | | |
| 285.247.509 | 0.05866 | 0.09071 | 0.1802 | | | | | |
| 234.523.983 | 0.07303 | 0.10247 | 0.19294 | | | | | |
| 163.742.485 | 0.0798 | 0.10195 | 0.18741 | C=C - Alqueno | 1655 | Media | | |
| 161.813.833 | 0.08219 | 0.1031 | 0.19018 | | | | | |
| 126.133.787 | 0.09518 | 0.10887 | 0.20025 | CH3 | 1260 | Medio | | |
| 125.940.922 | 0.09516 | 0.10881 | 0.20025 | | | | | |

| Frecuencia (1/s) | CH4 + O2 | | | Enlace | Frecuencia teórica | Apariencia del pico |
|---------------------|----------|----------|---------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|
| | 2.3.5.g | 2.3.5.h | 2.3.5.k | | | |
| 11.494.761 | 0.09066 | 0.10505 | 0.19632 | RO-C=O | Éster | Débil |
| 114.754.745 | 0.09061 | 0.10506 | 0.19637 | | | |
| 11.456.188 | 0.09058 | 0.10509 | 0.19645 | | | |
| 114.369.015 | 0.09054 | 0.105100 | 0.1965 | | | |
| 114.176.149 | 0.09045 | 0.10508 | 0.19649 | | | |
| 113.983.284 | 0.09033 | 0.10502 | 0.19642 | | | |
| 113.790.419 | 0.09014 | 0.10492 | 0.19625 | | | |
| 113.597.554 | 0.08991 | 0.10477 | 0.19600 | | | |
| 113.404.689 | 0.08968 | 0.10461 | 0.19575 | | | |
| 113.211.824 | 0.08946 | 0.10446 | 0.19554 | | | |
| 113.018.959 | 0.08927 | 0.10433 | 0.19536 | | | |
| 112.826.094 | 0.0891 | 0.10423 | 0.19523 | | | |
| 112.633.229 | 0.08895 | 0.10415 | 0.19512 | | | |
| 61.909.703 | 0.00724 | 0.03898 | 0.10955 | Huella Dactilar de la muestra | | |
| 61.716.838 | 0.00729 | 0.039 | 0.10965 | | | |
| 61.523.972 | 0.00741 | 0.03919 | 0.10998 | | | |
| 61.331.107 | 0.00763 | 0.03951 | 0.11044 | | | |
| 61.138.242 | 0.00797 | 0.03996 | 0.11107 | | | |
| 60.945.377 | 0.00837 | 0.04051 | 0.11182 | | | |
| 60.752.512 | 0.00877 | 0.04108 | 0.11256 | | | |
| 60.559.647 | 0.00912 | 0.04164 | 0.11329 | | | |
| 60.366.782 | 0.00944 | 0.04217 | 0.11404 | | | |
| 60.173.917 | 0.00979 | 0.04267 | 0.11475 | | | |
| 59.981.051 | 0.0101 | 0.04306 | 0.11527 | | | |
| 59.788.186 | 0.0102 | 0.04312 | 0.11529 | | | |
| 59.595.321 | 0.00992 | 0.04264 | 0.11457 | | | |
| 59.402.456 | 0.0093 | 0.04161 | 0.11309 | | | |
| 59.209.591 | 0.00852 | 0.0403 | 0.11117 | | | |

| Frecuencia (1/s) | CH4 + O2 | | | Enlace | Frecuencia teórica | Apariencia del pico |
|---------------------|----------|---------|---------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|
| | 2.3.5.g | 2.3.5.h | 2.3.5.k | | | |
| 11.494.761 | 0.09066 | 0.10505 | 0.19632 | RO-C=O | Éster | Débil |
| 114.754.745 | 0.09061 | 0.10506 | 0.19637 | | | |
| 11.456.188 | 0.09058 | 0.10509 | 0.19645 | | | |
| 114.369.015 | 0.09054 | 0.1051 | 0.1965 | | | |
| 114.176.149 | 0.09045 | 0.10508 | 0.19649 | | | |
| 113.983.284 | 0.09033 | 0.10502 | 0.19642 | | | |
| 113.790.419 | 0.09014 | 0.10492 | 0.19625 | | | |
| 113.597.554 | 0.08991 | 0.10477 | 0.19600 | | | |
| 113.404.689 | 0.08968 | 0.10461 | 0.19575 | | | |
| 113.211.824 | 0.08946 | 0.10446 | 0.19554 | | | |
| 113.018.959 | 0.08927 | 0.10433 | 0.19536 | | | |
| 112.826.094 | 0.0891 | 0.10423 | 0.19523 | | | |
| 112.633.229 | 0.08895 | 0.10415 | 0.19512 | | | |
| 61.909.703 | 0.00724 | 0.03898 | 0.10955 | Huella Dactilar de la muestra | | |
| 61.716.838 | 0.00729 | 0.039 | 0.10965 | | | |
| 61.523.972 | 0.00741 | 0.03919 | 0.10998 | | | |
| 61.331.107 | 0.00763 | 0.03951 | 0.11044 | | | |
| 61.138.242 | 0.00797 | 0.03996 | 0.11107 | | | |
| 60.945.377 | 0.00837 | 0.04051 | 0.11182 | | | |
| 60.752.512 | 0.00877 | 0.04108 | 0.11256 | | | |
| 60.559.647 | 0.00912 | 0.04164 | 0.11329 | | | |
| 60.366.782 | 0.00944 | 0.04217 | 0.11404 | | | |
| 60.173.917 | 0.00979 | 0.04267 | 0.11475 | | | |
| 59.981.051 | 0.0101 | 0.04306 | 0.11527 | | | |
| 59.788.186 | 0.0102 | 0.04312 | 0.11529 | | | |
| 59.595.321 | 0.00992 | 0.04264 | 0.11457 | | | |
| 59.402.456 | 0.0093 | 0.04161 | 0.11309 | | | |
| 59.209.591 | 0.00852 | 0.0403 | 0.11117 | | | |

Resultados y discusión:

En las muestras detalladas anteriormente, se han detectado las siguientes especies:

- Enlaces O-H.
- Dos picos medianos que identifican la presencia de metilo, $-\text{CH}_3$
- Enlaces C-H en modo stretching, provenientes de la especie CH_2 . Hay un pico débil y otro de mayor magnitud. Es probable que estas especies fueren producto de las primeras etapas en la deshidrogenación del metano.
- En las 6 muestras aparece un pico mediano, correspondiente a los alquenos, $\text{C}=\text{C}-$. Se debe estudiar en detalle las reacciones de deshidrogenación del metano para llegar a obtener átomos de carbono disponibles a formar este tipo de especies.
- Un pico débil que indican presencia de éster.

- Tabla 11: Correlación de datos FT-IR para las especies halladas y sus respectivas energías vibracionales para las muestras de catalizadores empleados en la reacción
CH₄ + SO₂ + O₂. -

| Frecuencia (1/s) | CH4 + SO2 + O2 | | | Enlace | Frecuencia teórica | Apariencia del pico | |
|---------------------|----------------|---------|---------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|--|
| | 2.6.a | 2.6.g | 2.6.h | | | | |
| 346.578.616 | 0.22258 | 0.20791 | 0.21343 | O-H | 3500-3650 | Fuerte, pronunciado | |
| 346.385.751 | 0.22252 | 0.20778 | 0.21329 | | | | |
| 346.192.886 | 0.22256 | 0.20771 | 0.2132 | | | | |
| 346.000.021 | 0.22263 | 0.20778 | 0.21322 | | | | |
| 345.807.155 | 0.22261 | 0.20781 | 0.21324 | | | | |
| 34.561.429 | 0.22256 | 0.20779 | 0.21321 | | | | |
| 345.421.425 | 0.22254 | 0.20778 | 0.21318 | | | | |
| 34.522.856 | 0.22242 | 0.20768 | 0.21311 | | | | |
| 345.035.695 | 0.22211 | 0.20729 | 0.21284 | | | | |
| 34.484.283 | 0.22199 | 0.20685 | 0.21247 | | | | |
| 344.649.965 | 0.22236 | 0.20688 | 0.21241 | | | | |
| 29.624.082 | 0.25697 | 0.24939 | 0.25315 | CH3 | 2960 | Medio | |
| 296.047.955 | 0.25689 | 0.24936 | 0.25314 | CH stretching - (CH2) | 2850-2950 (2850) | Medio | |
| 292.576.383 | 0.25499 | 0.24725 | 0.25238 | | | | |
| 292.383.518 | 0.25495 | 0.24717 | 0.25238 | | | | |
| 292.190.653 | 0.25501 | 0.24724 | 0.25247 | CH stretching - (CH2) | 2850-2950 (2850) | Débil | |
| 285.633.239 | 0.2611 | 0.25361 | 0.25743 | | | | |
| 285.440.374 | 0.26096 | 0.25346 | 0.25738 | | | | |
| 285.247.509 | 0.26099 | 0.25347 | 0.25744 | | | | |

| Frecuencia (1/s) | CH4 + SO2 + O2 | | | Enlace | Frecuencia teórica | Apariencia del pico | |
|---------------------|----------------|---------|---------|-------------------------------|-----------------------|---------------------|--|
| | 2.6.a | 2.6.g | 2.6.h | | | | |
| 234.523.983 | 0.28155 | 0.2679 | 0.26907 | | | | |
| 163.742.485 | 0.29228 | 0.2689 | 0.26489 | C=C - Alqueno | 1655 | Media | |
| 161.813.833 | 0.29558 | 0.2731 | 0.26827 | | | | |
| 126.133.787 | 0.31779 | 0.29179 | 0.28265 | CH3 | 1260 | Medio | |
| 125.940.922 | 0.31798 | 0.29184 | 0.28262 | | | | |
| 11.494.761 | 0.31913 | 0.28835 | 0.2776 | RO-C=O | Éster | Débil | |
| 114.754.745 | 0.31917 | 0.2883 | 0.27761 | | | | |
| 11.456.188 | 0.31926 | 0.28829 | 0.27764 | | | | |
| 114.369.015 | 0.31932 | 0.28824 | 0.27762 | | | | |
| 114.176.149 | 0.31933 | 0.28815 | 0.27754 | | | | |
| 113.983.284 | 0.31924 | 0.28796 | 0.27738 | | | | |
| 113.790.419 | 0.31902 | 0.28762 | 0.2771 | | | | |
| 113.597.554 | 0.31871 | 0.28718 | 0.27671 | | | | |
| 113.404.689 | 0.31839 | 0.28675 | 0.2763 | | | | |
| 113.211.824 | 0.3181 | 0.28638 | 0.27592 | | | | |
| 113.018.959 | 0.31787 | 0.28606 | 0.27564 | | | | |
| 112.826.094 | 0.31773 | 0.28582 | 0.27549 | | | | |
| 112.633.229 | 0.31762 | 0.28561 | 0.27543 | | | | |
| 61.909.703 | 0.18607 | 0.14538 | 0.18133 | Huella Dactilar de la muestra | | | |
| 61.716.838 | 0.18555 | 0.14522 | 0.18113 | | | | |
| 61.523.972 | 0.18575 | 0.14569 | 0.18134 | | | | |
| 61.331.107 | 0.18682 | 0.14667 | 0.18186 | | | | |
| 61.138.242 | 0.18871 | 0.14791 | 0.18252 | | | | |
| 60.945.377 | 0.19102 | 0.14924 | 0.18324 | | | | |
| 60.752.512 | 0.19331 | 0.15058 | 0.18395 | | | | |
| 60.559.647 | 0.19544 | 0.15193 | 0.18462 | | | | |
| 60.366.782 | 0.19745 | 0.1533 | 0.18524 | | | | |
| 59.595.321 | 0.19972 | 0.15491 | 0.18609 | | | | |
| 59.402.456 | 0.19671 | 0.15252 | 0.18457 | | | | |
| 59.209.591 | 0.19276 | 0.14933 | 0.18252 | | | | |

| Frecuencia (1/s) | CH4 + SO2 + O2 | | | Enlace | Frecuencia teórica | Apariencia del pico |
|---------------------|----------------|---------|---------|-------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | 2.6.a | 2.6.g | 2.6.h | | | |
| 56.702.345 | 0.17467 | 0.13552 | 0.17299 | S-O | 500-600 | Medio |
| 56.509.479 | 0.17409 | 0.13546 | 0.17306 | | | |
| 56.316.614 | 0.17369 | 0.13546 | 0.17317 | | | |
| 56.123.749 | 0.17353 | 0.13559 | 0.17328 | | | |
| 48.216.279 | 0.22729 | 0.18055 | 0.19564 | Huella Dactilar de la muestra | | |
| 44.358.977 | 0.23538 | 0.18601 | 0.19735 | Huella Dactilar de la muestra | | |
| 4.108.027 | 0.21443 | 0.16445 | 0.1829 | Huella Dactilar de la muestra | | |
| 40.887.405 | 0.21282 | 0.16367 | 0.18181 | | | |
| 4.069.454 | 0.21308 | 0.16476 | 0.18178 | | | |

Resultados y discusión:

En las muestras descritas anteriormente, se han detectado las siguientes especies:

- Enlaces O-H.
- Dos picos medianos que identifican la presencia de metilo, -CH₃
- Enlaces C-H en modo stretching, provenientes de la especie CH₂. Hay un pico débil y otro de mayor magnitud. Es probable que estas especies fueren producto de las primeras etapas en la deshidrogenación del metano.
- En las 6 muestras aparece un pico mediano, correspondiente a los alquenos, C=C-. Se debe estudiar en detalle las reacciones de deshidrogenación del metano para llegar a obtener átomos de carbono disponibles a formar este tipo de especies.
- Un pico débil que indican presencia de éster.
- Un pico de intensidad media, el cual indica presencia de enlaces S-O.

CONCLUSIONES

En la Tabla 12 se sintetizan los resultados obtenidos en la caracterización de los óxidos soportados.

- Tabla 12: Comparación de resultados obtenidos mediante AAS, XRD y área BET. –

| Óxido soportado en Al_2O_3 | AAS ¹ | XRD ² | Estructura ² cristalina | BET (m^2/g) (873 K) ³ | BET (m^2/g) (otras temperaturas) ³ | |
|--|-------------------|-------------------------|------------------------------------|--|---|-----------|
| Vanadio | 7,79 % (como V) | V_2O_5 | Orto-rómbica | 168,94 | 973 K: 149 | 1173: 124 |
| Cromo | 7,62 % (como Cr) | Cr_2O_3 | Romboédrica | 165,00 | | |
| Manganeso | 9,91% (como Mn) | Mn_2O_3 | Cúbica | 164,35 | | |
| Hierro | 8,49 % (como Fe) | Fe_2O_3 | Romboédrica | 146,63 | | |
| Níquel | 9,87 % (como Ni) | NiO | Cúbica | 171,34 | | |
| Cobalto | 10,40 % (como Co) | Co_3O_4 | Cúbica | 158,47 | | |
| Molibdeno | 11,5 % (como Mo) | MoO_3 | Orto-rómbica | 117,72 | | |
| γ -alúmina | - | Al_2O_3 | Cúbica | 195,09 | | |

¹ *Espectroscopía de Absorción Atómica:* Esta técnica permitió identificar y determinar cuantitativamente el metal de transición para cada muestra.

² *Difracción de Rayos X:* Permitted determinar el tipo de estructura cristalina junto con el porcentaje de cristalinidad de cada muestra.

³ *Superficie específica BET:* Es la suma de la superficie de todos los poros contenidos en un gramo de muestra.

- La superficie específica del óxido de cromo se reduce significativamente cuando se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición a la misma (véase Tabla 7). No se pudo comprobar si ese comportamiento es general para los otros óxidos.

- El análisis por AAS de los óxidos preparados indican que el porcentaje de metal obtenido en el óxido está dentro de lo esperado (aproximadamente 10 %), en base a las proporciones empleadas durante su preparación en el rotavapor.

- En la Tabla 12 se sintetizan los resultados obtenidos por XRD.

- Tabla 13: Porcentaje de cristalinidad obtenido por XRD de cada óxido de metal de transición según la temperatura de calcinación. –

| Óxido soportado | Temperatura (K) | Cristalinidad (%) |
|-----------------|-----------------|-------------------|
| Cobalto | 973 | 81.5 |
| | 1173 | 96.3 |
| Hierro | 973 | 82.0 |
| | 1173 | 94.4 |
| Cromo | 973 | 85.0 |
| | 1173 | 97.2 |
| Manganeso | 973 | 93.2 |
| | 1173 | 95.9 |
| Níquel | 1173 | 84.2 |
| | 900 | 93.8 |
| Molibdeno | 1173 | 81.7 |
| | 900 | 84.4 |
| γ -alúmina | 973 | 67.9 |
| | 1173 | 74.8 |

El análisis por XRD indicó que, a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento, aumenta el porcentaje de cristalinidad para todos los óxidos.

El análisis XPS demostró que existe un incremento en la energía de enlace para el O1s del óxido a medida que aumenta la temperatura de tratamiento (531 eV a 873 K y 537 eV a 1173 K). Algo similar ocurre con el Cr2p (577eV a 873 K y 583 eV a 1173 K). Esto indica que es probable que haya dos especies, Cr_2O_3 y CrO_3 , en diferentes proporciones a medida que se incrementa la temperatura, lo cual podría deberse a una oxidación del cromo desde +3 hasta +6 en superficie. Esto podría explicar la diferencia que existe en el DRX del óxido de cromo a 873 K con el de 1173 K y 1273 K, atribuible a la presencia de más de un óxido a mayores temperaturas.

La retención de SO_2 sobre la superficie del Cr_2O_3 es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos. Además va acompañado de

un proceso de óxido-reducción del ión metálico. El hecho de que la cantidad de SO_2 adsorbido es función de la temperatura en todas las experiencias apoya este mecanismo.

Los óxidos de metales de transición soportados en alúmina que han sido estudiados en este trabajo disminuyeron su capacidad para retener gases a medida que la temperatura se incrementa entre 873 K y 1173 K y aumenta el tiempo de tratamiento, dado que disminuye su superficie específica y existe reducción en el tamaño de poros por cristalización, lo que disminuyó la capacidad de adsorción de los óxidos por fisisorción.

Se observa que el estudio de la retención de SO_2 a una temperatura más alta, 1173 K permite observar la formación de las especies sulfito sobre los centros básicos más fuertes, con el mismo orden para densidad de centros básicos superficiales encontrado a 873 K, aunque la disminución en capacidad de retención es más apreciable para los óxidos de cromo y de manganeso.

SUPERFICIE QUE OCUPA UNA MOLÉCULA DE SO₂ SOBRE EL CATALIZADOR 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 emitida del equipo experimental 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:

1. Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0.100 gr
2. Caudal SO₂ = 300 ml/min
3. Intervalo de temperatura = 298 – 973 K.

- Tabla 14: Superficie que ocupa una molécula de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃-

| Experiencia | Superficie SO ₂ (Å ²) | Parámetro de red (Å ²) |
|-------------|--|------------------------------------|
| 149 | 17.68 | 4.2 |
| 151 | 21.77 | 4.67 |
| 152 | 19.28 | 4.39 |
| Promedio | 19.58 | 4.42 |

Los valores son comparados con los de la superficie (0001). Los parámetros de red superficiales son $a = b = 4.954 \text{ \AA}$ [2].

Una molécula de SO_2 se adsorbe sobre esta superficie, obteniéndose un cubrimiento de monocapa. El área calculada para esta superficie romboidal es 24.54 \AA [35].

Este valor es algo mayor que el obtenido experimentalmente (19.58 \AA).

CAPÍTULO 5

MEDIDAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

RECOLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS:

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio de la cinética de la reacción entre el dióxido de azufre, oxígeno atmosférico y metano, catalizada por el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La preparación del equipo de trabajo consta de los siguientes pasos:

- 1 – Preparación de un lecho de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, con una masa, de 0.100, 0.050 o 0.025 g, según el tipo de experiencia a realizar.
- 2 – Suministro de N_2 , con el objeto de remover aquellas moléculas de gases atmosféricos que pudieren estar adsorbidos en la superficie el óxido.

En esta etapa se comenzó a temperatura ambiente. Luego, se continuó con el ascenso lineal hasta llegar a los 323 K. Durante este proceso, se midió la concentración de CO_2 emitida, proveniente de los gases atmosféricos adsorbidos en la superficie catalítica (además de una fracción contenida en el aire ambiental contenido dentro de la columna de cuarzo) hasta verificar la ausencia total de concentración de CO_2 registrada en el medidor. Luego, se dejó atemperar el equipo nuevamente a 298K, para luego comenzar con la experiencia. Esta etapa puede saltarse, dependiendo del tipo de experiencia a realizar.

- 3 - Comienzo de la experiencia a Temperatura ambiente. Se elevó la temperatura siguiendo un programa de aumento lineal ($T = T_0 + \beta t$). El valor de β es de 10.8 K min^{-1} , por lo que la rampa de temperatura es de primer orden. Este tipo de trabajo permitió determinar el intervalo de temperatura en el cual se obtiene CO_2 como producto de la oxidación del CH_4 .

4 - A continuación, se programó el aumento “escalonado” de la temperatura, en el cual se comenzó desde los 323 K, y se ascendió cada 5 grados hasta llegar al valor máximo de 503 K. En cada valor de temperatura, se midió la producción de CO_2 hasta que este valor se estabiliza. El objetivo fue estudiar con mayor detalle el intervalo de temperatura en el cual se detecta presencia y aumento del gas producto (con comportamiento de raíz cuadrada), y determinar el orden de la reacción global y la energía de activación para cada una de las reacciones en estudio.

5 – Suministro de los gases reactivos: CH_4 , SO_2 y O_2 , en las proporciones necesarias dependiendo del tipo de experiencia a realizar.

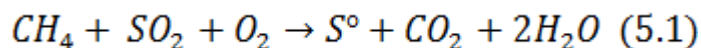
6 – Medición del CO_2 y de SO_2 a la salida de la columna con los respectivos detectores. Esto permite hallar la temperatura a la cual el metano comienza a ser oxidado, por el oxígeno o por el óxido de azufre, junto con la tasa de consumo de SO_2 .

7- Determinación del orden de la reacción global y la energía de activación para cada una de las reacciones, las cuales luego se compararon con las energías de adsorción obtenidas mediante cálculos mecano-cuánticos.

Cinética de reacción y energía de activación

La cinética química estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas, en las cuales el sistema no se encuentra en equilibrio. Es fundamental la determinación de la constante de velocidad, el orden de la reacción y la energía de activación. El principal propósito es el de proponer un mecanismo de reacción (que puede incluir varias etapas) para pasar de los reactantes a los productos de reacción.

En el presente trabajo una de las reacciones en estudio es:



La velocidad a la que un reactivo se consume es proporcional a su coeficiente estequiométrico, por lo tanto, la velocidad de la reacción es la variación de la concentración del reactivo o producto en función del tiempo.

Por lo tanto, la ecuación que describe estas relaciones entre reactivos y productos es la siguiente:

$$\frac{\frac{dn_{CH_4}}{dt}}{\frac{dn_{SO_2}}{dt}} = \frac{\frac{dn_{SO_2}}{dt}}{\frac{dn_{O_2}}{dt}} = \frac{\frac{dn_{O_2}}{dt}}{\frac{dn_{CH_4}}{dt}} = \frac{1}{1} \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{1} \frac{dn_{CH_4}}{dt} = \frac{1}{1} \frac{dn_{SO_2}}{dt} = \frac{1}{1} \frac{dn_{O_2}}{dt} = \quad (5.3)$$

Donde:

t = tiempo y

n = número de moles de CH_4 , de SO_2 y de O_2

La velocidad de conversión J para la reacción homogénea (5.2) se define como:

$$J = -\frac{1}{1} \frac{dn_{CH_4}}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dn_{SO_2}}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{1}{1} \frac{dn_{S^o}}{dt} = \frac{1}{1} \frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{H_2O}}{dt} \quad (5.4)$$

Dado que los reactivos desaparecen y aparecen los productos, los primeros se anotan con signo negativo. La velocidad de conversión J es una magnitud extensiva y depende del tamaño del sistema, y en el equilibrio su valor es nulo. La velocidad de conversión por unidad de volumen, J/V , se denomina velocidad de reacción, r :

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{1} \frac{dn_{CH_4}}{dt} \right) \left[\frac{mol}{cm^3 s} \right] \quad (5.5)$$

Para muchas reacciones, se ha encontrado experimentalmente que la forma de r a un tiempo t está relacionada con las concentraciones de las especies presentes en ese tiempo t mediante la ecuación de velocidad de reacción siguiente:

$$r = k [CH_4]^\alpha [SO_2]^\beta [O_2]^\gamma \quad (5.6)$$

Donde:

k = constante de proporcionalidad, que depende de la temperatura $(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1}\text{s}^{-1}$

α, β, γ = órdenes parciales.

$[\text{CH}_4], [\text{SO}_2], [\text{O}_2]$ = concentraciones de gases reactivos, en ppm.

$\alpha + \beta + \gamma$ = orden total de reacción.

La constante de proporcionalidad k es la constante cinética o constante de velocidad, la cual se asume que tiene una dependencia del tipo Arrhenius con la temperatura. Además depende, en menor medida, de la presión (la dependencia con esta última es pequeña y generalmente no se tiene en cuenta). Una constante de primer orden ($n=1$) tiene unidades de s^{-1} y es independiente de las unidades empleadas para la concentración.

Por lo tanto, la expresión de r en función de las concentraciones a una temperatura dada se denomina *ecuación cinética*. Una ecuación cinética tiene la forma $r=f([A], [B], \dots)$ para una temperatura dada, en donde f es función de las concentraciones.

La constante de proporcionalidad k o coeficiente de velocidad tiene, según la ecuación de cinética química de Arrhenius, la siguiente forma:

$$k = Ae^{-\Delta E/RT} \quad (5.7)$$

Donde:

A = factor preexponencial. Es una constante de proporcionalidad que toma en cuenta un número de factores tales como la frecuencia de colisión y la orientación entre las partículas reaccionantes.

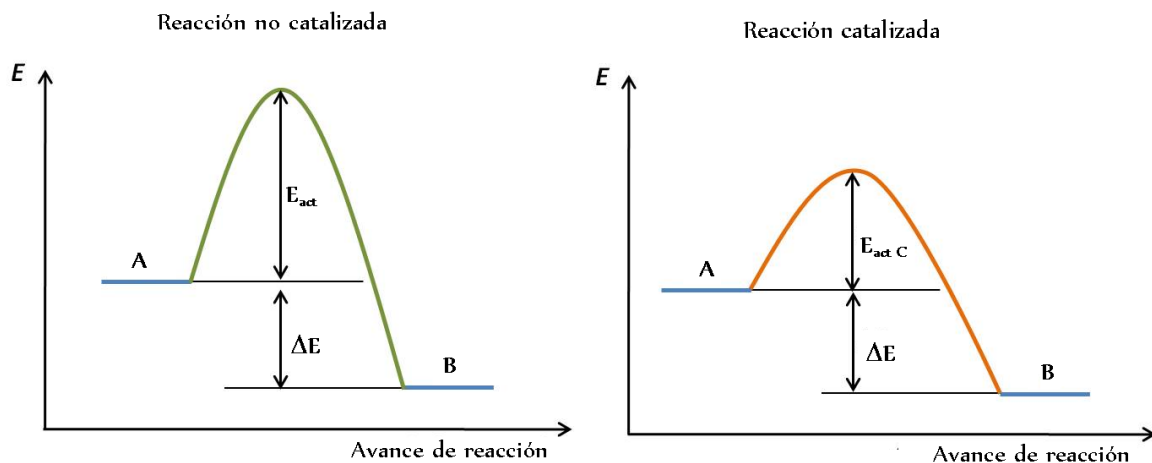
ΔE = energía de activación, es la barrera de energía que se debe vencer para que una reacción determinada se produzca. En este caso, hay influencia del catalizador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

R = constante universal de los gases = $8,3143 \text{ J/Kmol}$

T = temperatura (K)

$-\Delta E/RT$ = fracción de las moléculas en un gas con energía igual o superior a la energía

de activación a una temperatura dada.



- Figura 79: variación de la energía de activación para una reacción determinada, en presencia y en ausencia del catalizador. -

Para obtener la ecuación cinética para la oxidación del metano, se lleva a cabo cada experiencia en el equipo experimental mediante el procedimiento descrito anteriormente, mientras que se mide la concentración de CO_2 cada 5 grados. Se trabaja con concentraciones de los reactivos constantes (10ppm de cada uno en N_2), sólo se varía la temperatura.

Para obtener las energías de activación para cada reacción se emplea el método de regresión lineal, asumiendo una relación de Arrhenius entre las variables k y T^{-1} . La ecuación puede ser reescrita como:

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \quad (5.8)$$

Donde:

$\ln A$ = Constante

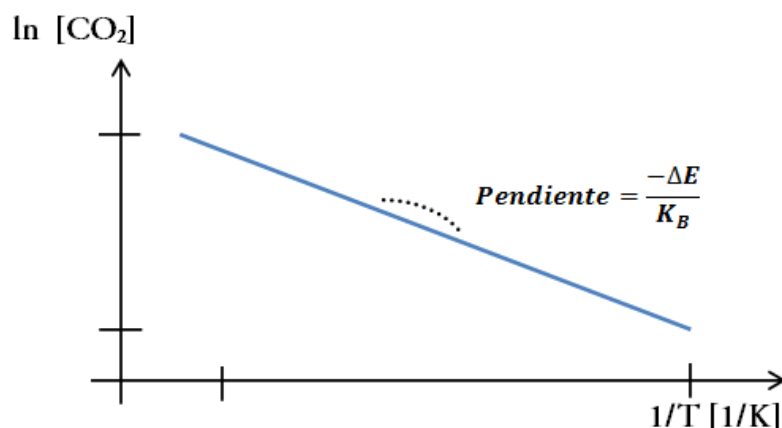
$R = N_A k_B$

$k_B = 8.86173324 \cdot 10^{-5}$, constante de Boltzman

Arrhenius argumentó que para que los reactivos se transformen en productos, deben primero adquirir una mínima cantidad de energía, llamada la "energía de activación" ΔE . A

una cierta temperatura T , la fracción de las moléculas que tiene una energía cinética mayor que ΔE puede ser calculada a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann de la mecánica estadística, y resulta ser proporcional a $e^{-\Delta E/K_B T}$.

A concentraciones constantes de los reactivos, la gráfica que representa la curva $\ln [\text{CO}_2]$ vs. $1/T$ es la siguiente:



- Figura 80: recta obtenida a partir de las mediciones de concentraciones de gas reactivo en función de la temperatura. Estos datos son tratados para obtener el logaritmo de la concentración del gas respecto de la inversa de esta última, con la finalidad de hallar la energía de activación para la reacción en estudio. –

Con este método se calcularon las energías de activación correspondientes a las gráficas de las experiencias realizadas, las cuales consisten en estudiar la concentración de CO_2 producida respecto de la temperatura. Estos valores son dependientes del grado de cubrimiento de la superficie catalítica.

Los resultados obtenidos para el cálculo de la energía de activación de cada reacción son comparados con los resultados obtenidos para los mismos sistemas mediante cálculos teóricos.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE SO₂ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃: ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN:

Se han investigado las características frente a la adsorción del SO₂ de algunos óxidos de elementos de transición (Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo) soportados en alúmina, con el fin de encontrar cuál posee la máxima capacidad para quimisorberlo a altas temperaturas. Las condiciones de reacción se han modificado para determinar la temperatura, el caudal de SO₂ y masa de óxido soportado que permitan una respuesta más eficaz desde el punto de vista de su capacidad de retención de SO₂.

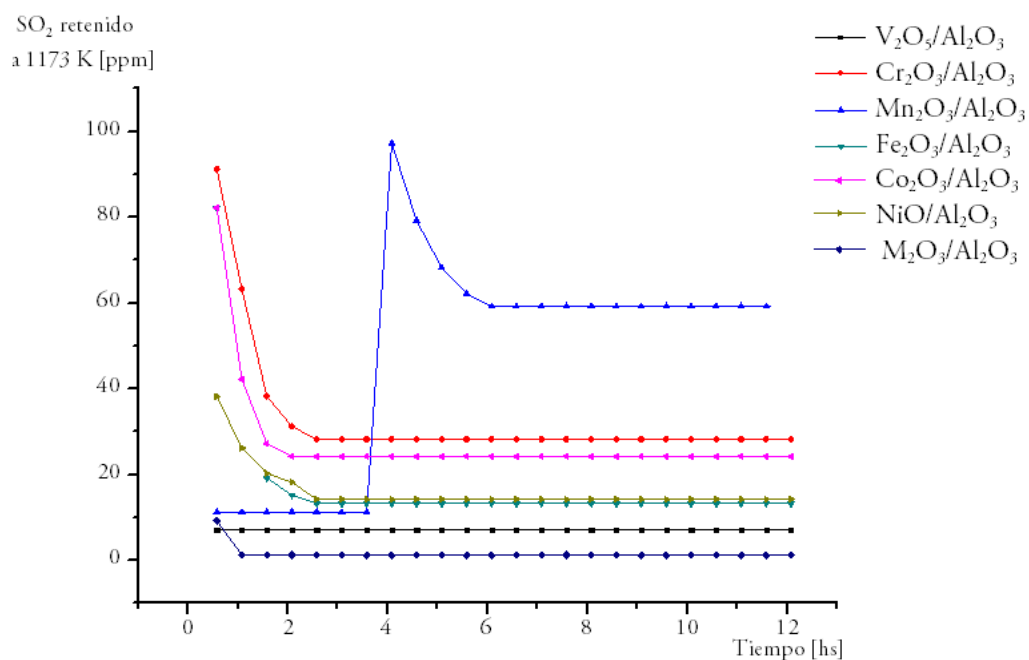
También se ha analizado el proceso de desorción, con el fin de encontrar las condiciones de regeneración, y se ha investigado la formación de compuestos sobre la superficie de los óxidos.

El óxido de cromo soportado sobre alúmina (Cr₂O₃/Al₂O₃) resultó ser el mejor adsorbente de SO₂ entre los óxidos estudiados y este óxido podrá ser regenerado por paso de aire a 1073 K recuperando su original capacidad de adsorción. La retención de SO₂ sobre la superficie del Cr₂O₃ es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos acompañado de un proceso de óxido-reducción del ión metálico.

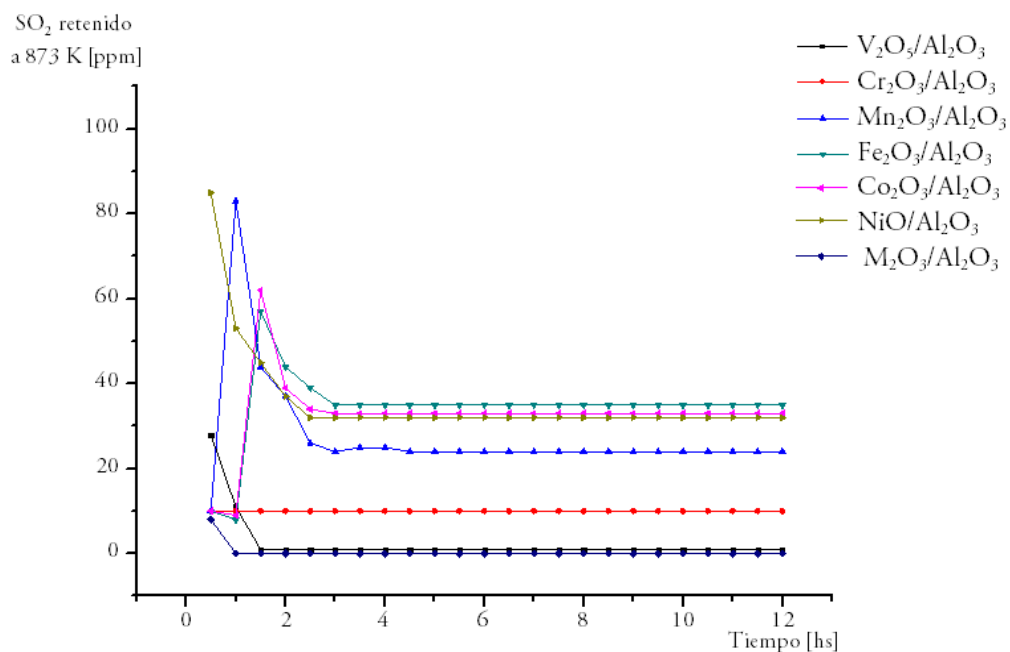
Adsorción de SO₂ sobre óxidos de metales de transición:

Se llevó a cabo una serie de determinaciones para cada óxido soportado en alúmina con las siguientes condiciones iniciales:

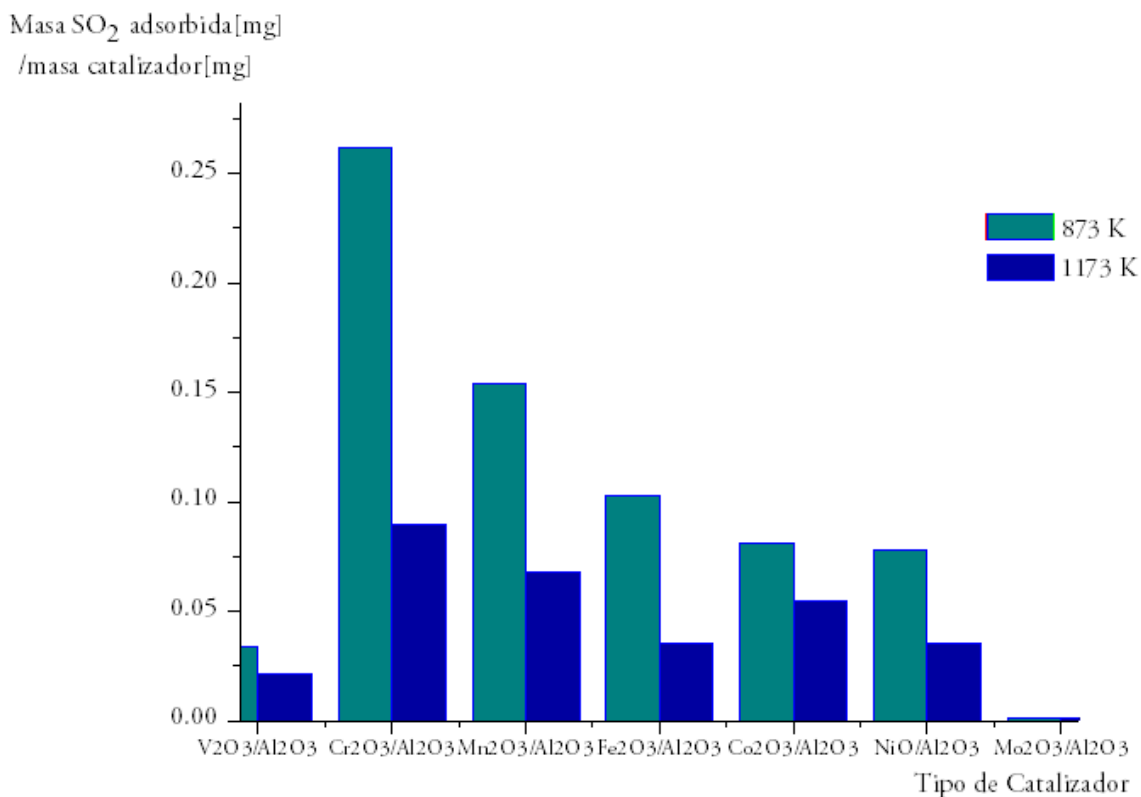
- Concentración inicial de SO₂ = 10 ppm
- Masa de catalizador= 0.025 y 0.200 gr
- Caudal SO₂ = 200 ml/min
- Temperaturas de trabajo constantes = 873 y 1173 K
- Tiempo de experimentación = 12 hs
- Velocidad espacial GHSV = 96.000 h⁻¹.



- Figura 81: Cantidad de SO_2 adsorbido en función del tipo de óxido de metal de transición soportado en alúmina, a 1173 K de temperatura (masa de catalizador: 0.025 g).-



- Figura 82: Cantidad de SO_2 adsorbido en función del tipo de óxido de metal de transición soportado en alúmina, a 873 K de temperatura (masa de catalizador: 0.200 g).-



- Figura 83: Relación entre la masa de SO_2 adsorbido y la masa de catalizador en función del tipo de óxido de metal de transición soportado en alúmina, a 873 y a 1173 K de temperatura.-

En las figuras 81 a 83 se observa que, tanto a 873 como a 1173 K de temperatura de trabajo, el óxido de Cromo soportado en Alúmina es el que mayor eficiencia presentó para la adsorción de SO_2 , en función la masa empleada.

**- Tabla 15: Experiencias de adsorción para un tiempo de 12 horas,
a 873 K de temperatura, un caudal de SO₂ de 100 a 250 ml/min y una masa de 0.050 a 0.075 g.-**

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|
| 0.050 | A | 100 | 2.010 | 72 | 2.088 | 96.26 | 96.17 | 89.34 |
| | RA1 | 100 | 2.000 | 72 | 2.088 | 95.79 | | |
| | A | 100 | 2.057 | 72 | 2.088 | 98.52 | | |
| | RA1 | 100 | 1.992 | 72 | 2.088 | 95.40 | | |
| | A | 100 | 2.033 | 72 | 2.088 | 97.37 | | |
| | RA1 | 100 | 1.990 | 72 | 2.088 | 95.31 | | |
| | A | 200 | 3.940 | 144 | 4.176 | 94.35 | | |
| | RA1 | 200 | 2.780 | 144 | 4.176 | 66.57 | | |
| | A | 200 | 3.940 | 144 | 4.176 | 94.35 | | |
| | RA1 | 200 | 3.910 | 144 | 4.176 | 93.63 | | |

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|
| 0.075 | A | 150 | 3.086 | 108 | 3.132 | 98.53 | 98.24 | 92.97 |
| | RA1 | 150 | 3.031 | 108 | 3.132 | 96.78 | | |
| | A | 150 | 3.089 | 108 | 3.132 | 98.63 | | |
| | RA1 | 150 | 3.031 | 108 | 3.132 | 96.78 | | |
| | A | 150 | 3.082 | 108 | 3.132 | 98.40 | | |
| | RA1 | 150 | 3.031 | 108 | 3.132 | 96.78 | | |
| | A | 250 | 5.143 | 180 | 5.22 | 98.52 | | |
| | RA1 | 250 | 4.555 | 180 | 5.22 | 87.26 | | |
| | A | 250 | 5.055 | 180 | 5.22 | 96.84 | | |
| | RA1 | 250 | 4.555 | 180 | 5.22 | 87.26 | | |
| | A | 250 | 5.143 | 180 | 5.22 | 98.52 | | |

Ante el aumento de caudal de SO₂ empleado, no se observa un aumento en la eficiencia de adsorción sobre el catalizador. Un aumento en la eficiencia del sustrato se observa ante el aumento de masa de la muestra, de 0.050 a 0.075 g, tanto para la adsorción como para la readsorción.

■ Conclusiones:

- El óxido de cromo (Cr_2O_3), soportado sobre alúmina, es el mejor adsorbente de SO_2 entre los óxidos de metales de transición estudiados. Este óxido puede ser regenerado por paso de aire a 1073 K recuperando su original capacidad de adsorción. Estas eficiencias de adsorción se comprobaron, adicionalmente, por XPS de forma semicuantitativa.
- La mayor eficiencia del óxido de cromo, respecto a los restantes, puede explicarse en base a sus propiedades superficiales. Este sistema es base para el estudio de otras reacciones catalíticas a altas temperaturas, tales como la reducción del SO_2 con otros gases reactivos, por ejemplo, el CH_4 .
- El orden, de mayor a menor, según la capacidad para retener al SO_2 es $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Se ha constatado que si bien en todos los óxidos estudiados los iones metálicos presentan orbitales d incompletos, es solamente en aquellos que tienen propiedades redox más fuertes donde se retiene el SO_2 con formación de sulfitos (no se puede descartar la formación de sulfatos). Por tanto se puede establecer una correlación entre propiedades superficiales básicas y cambios de estado de oxidación. Las primeras estarían ligadas a las especies oxígeno (o a vacantes superficiales) y las segundas a los iones metálicos [32].
- No se detectó la presencia de trióxido de azufre en el gas que sale del reactor cuando es recibido en agua destilada, en el frasco lavador, ni de azufre en la trampa colocada para tal fin.
- Además, para cada óxido, excepto en el caso de V y Mo, se observa un incremento en la cantidad del SO_2 adsorbido al operar a 873 K, respecto a temperaturas superiores.
- Sobre alúmina, sin agregado de los óxidos en cuestión, la retención es nula. A partir de los resultados experimentales obtenidos en los tres tipos de experiencias descritas anteriormente se calculó la eficiencia de cada catalizador (mg SO_2 retenidos/ mg óxido de metal soportado en Al_2O_3). Como puede observarse en la figura 86, el catalizador $\text{Mo}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ es el de menor eficiencia de retención.
- La composición química de la superficie de los óxidos de cromo, manganeso, hierro y vanadio no se ve afectada en las operaciones de adsorción de SO_2 como en la regeneración por suministro de aire a altas temperaturas. Esta situación hace que los óxidos de cromo, por su mayor eficiencia, pueden ser utilizados en posteriores estudios de adsorción de SO_2 .

Desorción de SO₂ sobre óxidos de metales de transición: Masa = 0.025 y 0.200 g

Se hizo circular aire a razón de 20 ml/min a 1023 K sobre los óxidos soportados utilizados con la finalidad de conseguir una rápida desorción del SO₂ retenido y quedando un pequeño remanente que desorbe a través del tiempo a una velocidad menor.

Sobre estas muestras, luego de hacer el tratamiento de desorción, se repitieron las experiencias originales en una segunda serie de experimentos, manteniendo las mismas condiciones de flujo de SO₂ y temperatura de reacción. Se obtuvieron resultados similares.

- Tabla 16: Experiencias de desorción para un tiempo de 12 horas, a 973 K de temperatura y SO₂ como caudal reactivo.-

| | Gas empleado en la adsorción | Gas empleado en la desorción | | | | | |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--|--|-----------------------------|--------------------------------------|
| Masa de catalizador [g] | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de N ₂ [ml/min] | Caudal de aire [ml/min] | Masa de SO ₂ adsorbida en superficie [mg] | Masa de SO ₂ desorbida [mg] | Eficiencia de desorción [%] | Eficiencia de desorción promedio [%] |
| 0.050 | 200 | 250 | - | 3,904 | 3,640 | 93,24 | 93,63 |
| | 200 | 250 | - | 4,116 | 3,960 | 96,21 | |
| | 200 | 250 | - | 4,170 | 3,840 | 92,09 | |
| | 200 | 250 | - | 4,116 | 3,888 | 94,46 | |
| | 200 | 250 | - | 3,804 | 3,506 | 92,17 | |
| | 200 | - | 250 | 4,118 | 3,060 | 74,31 | 82,58 |
| | 200 | - | 250 | 4,117 | 3,740 | 90,84 | |
| | 250 | 250 | - | 5,030 | 5,000 | 99,40 | 98,29 |
| | 250 | 250 | - | 5,030 | 4,888 | 97,18 | |
| | 250 | - | 250 | 5,000 | 4,770 | 95,40 | 95,40 |

■ Conclusiones:

- Para todos los grupos de experiencias, se observa que la desorción es más eficiente con N₂ que con aire.
- A mayor masa de catalizador, mayor es la cantidad de SO₂ adsorbida.

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE SO₂ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃: REDUCCIÓN DE SO₂ CON CH₄ EN PRESENCIA DE O₂

En las chimeneas industriales la reducción del SO₂ ocurre por reacción con metano (CH₄), pero la presencia de oxígeno (O₂) modifica las condiciones de reducción del SO₂ por lo que es necesario estudiar las características de la nueva reacción.

Sobre los resultados obtenidos anteriormente, se ha pretendido hacer reaccionar el SO₂ con CH₄ a las altas temperaturas (de operación de chimeneas), sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ y encontrar las mejores condiciones de reacción¹⁷.

Además, se realizaron experiencias de adsorción y reducción del SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ manteniendo las condiciones óptimas de temperatura y masa de catalizador (Cr₂O₃/Al₂O₃), las cuales permitieron obtener la mayor eficiencia de adsorción de SO₂ posible. Se empleó un caudal total de gases reactivos de 250 ml/min.

Se experimentó también una secuencia de adsorciones y desorciones sucesivas sobre una misma muestra de catalizador, donde no se observó modificación alguna en su eficiencia de adsorción de SO₂ para la primer readsorción. Luego de la segunda desorción sobre una misma muestra, se observa una disminución en la cantidad de masa de SO₂ retenida.

En las tablas 20 y 21 se resumen los resultados a 873 K en ausencia de O₂ mientras que en la tabla 19 se muestran los resultados en presencia de O₂, para una masa de catalizador de 0.050 g.

¹⁷ Esta etapa del trabajo contó con el respaldo y asesoramiento de la Facultad de Ciencias de la UNED (España) a través del Dr. Antonio Guerrero Ruiz, y del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC (Madrid), y por parte de la Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos.

Adsorción de SO₂ y reducción con CH₄ en presencia de O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃.

Se llevó a cabo una primera serie de determinaciones, con las siguientes condiciones iniciales:

- Concentración inicial de cada gas = 10 ppm
- Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0.050 - 0.100 gr
- Caudal SO₂ = 100 - 120 ml/min
- Caudal CH₄ = 0 - 100 ml/min
- Caudal O₂ = 0 - 50 ml/min
- Temperaturas de trabajo constantes = 873 K
- Tiempo de experimentación = 12 hs
- Velocidad espacial GHSV = 120.000 h⁻¹

Las tablas 17, 18 y 19 resumen las condiciones iniciales y los resultados para cada una de los ciclos de adsorción y readsorciones sucesivas realizados.

La presencia de azufre en la superficie del catalizador fue verificada mediante los métodos de caracterización descriptos en el Capítulo 4.

**- Tabla 17: Experiencias de adsorción para un tiempo de 12 horas,
a 873 K de temperatura, una relación de caudales de reactivos de SO₂:O₂ de 4:1 y una masa de 0.050 g.-**

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|
| 0.050 | A | 200 | 50 | 4.116 | 144 | 4.176 | 98.56 | 95.68 |
| | A | 200 | 50 | 3.945 | 144 | 4.176 | 94.47 | |
| | A | 200 | 50 | 3.942 | 144 | 4.176 | 94.40 | |
| | A | 200 | 50 | 3.947 | 144 | 4.176 | 94.52 | |
| | A | 200 | 50 | 4.118 | 144 | 4.176 | 98.61 | |
| | A | 200 | 50 | 4.119 | 144 | 4.176 | 98.64 | |
| | A | 200 | 50 | 3.940 | 144 | 4.176 | 94.35 | |
| | A | 200 | 50 | 3.895 | 144 | 4.176 | 93.27 | |
| | A | 200 | 50 | 3.894 | 144 | 4.176 | 93.25 | |
| | A | 200 | 50 | 4.117 | 144 | 4.176 | 98.59 | |
| | A | 200 | 50 | 4.114 | 144 | 4.176 | 98.52 | |
| | A | 200 | 50 | 3.798 | 144 | 4.176 | 90.95 | |

Para una masa de 0.050 g de catalizador, una temperatura de trabajo de 873 K y una relación de caudales de reactivos de SO₂:O₂ de 4:1, la eficiencia de adsorción de SO₂ es de 95.68%.

- Tabla 18: Experiencias de adsorción para un tiempo de 12 horas,
a 873 K de temperatura y una relación de caudales de reactivos de SO₂:CH₄:O₂ de 1:1:0,5.-

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA2[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 0.050 | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | 96.30 | 90.42 | 72.51 |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 1.992 | 72 | 2.088 | 95.40 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 2.057 | 72 | 2.088 | 98.52 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 1.506 | 72 | 2.088 | 72.12 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.194 | 72 | 2.088 | 57.17 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.938 | 72 | 2.088 | 92.82 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.514 | 72 | 2.088 | 72.51 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.938 | 72 | 2.088 | 92.82 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.514 | 72 | 2.088 | 72.51 | | | |

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA2[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 0.050 | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | 96.30 | 90.42 | 72.51 |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 1.992 | 72 | 2.088 | 95.40 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 2.057 | 72 | 2.088 | 98.52 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.058 | 72 | 2.088 | 98.56 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 2.090 | 72 | 2.088 | 100.00 | | | |

Se puede observar la disminución en la eficiencia de adsorción durante las adsorciones sucesivas, para una masa de óxido de cromo soportado en alúmina de 0.050 g, una relación de caudales de reactivos de SO₂:CH₄:O₂ 1:1:0.5 y a una temperatura de 873 K. Cada una de ellas está precedida de un proceso de desorción a 973 K.

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA2[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 0.075 | A | 100 | 100 | 50 | 2.038 | 72 | 2.088 | 97.61 | 93.87 | 84.85 | 84.76 |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.080 | 72 | 2.088 | 99.62 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 1.938 | 72 | 2.088 | 92.82 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.900 | 72 | 2.088 | 91.00 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.900 | 72 | 2.088 | 91.00 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 0.933 | 72 | 2.088 | 44.67 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.057 | 72 | 2.088 | 98.52 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 2.057 | 72 | 2.088 | 98.52 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.992 | 72 | 2.088 | 95.40 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 1.037 | 72 | 2.088 | 49.66 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.050 | 72 | 2.088 | 98.18 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.850 | 72 | 2.088 | 88.60 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.796 | 72 | 2.088 | 86.02 | | | |

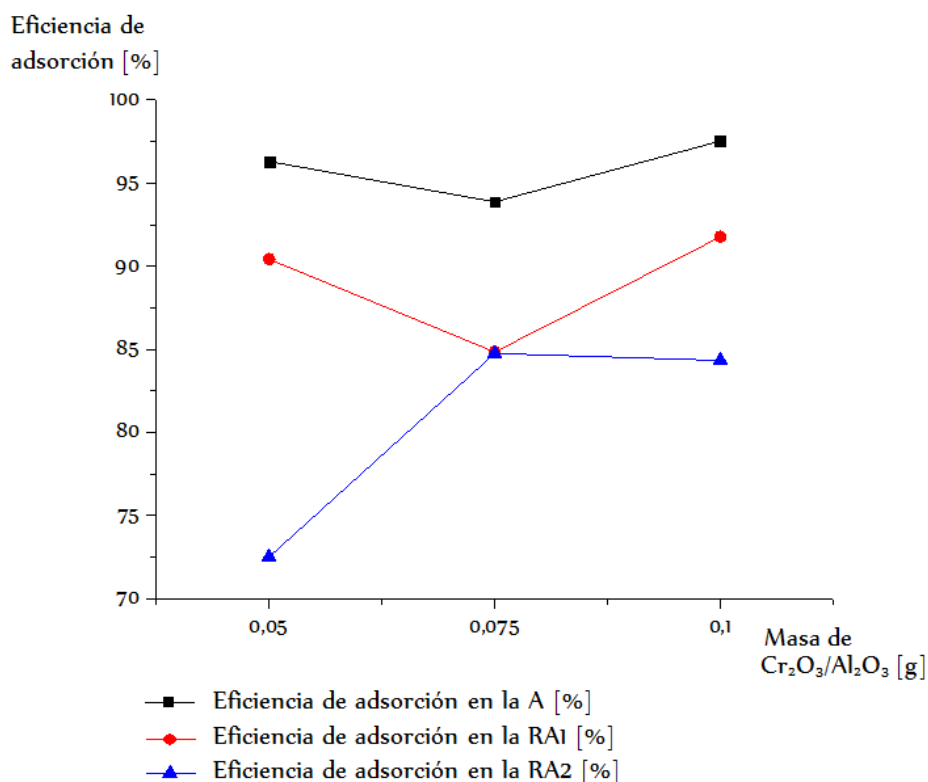
| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA2[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 0.075 | A | 100 | 100 | 50 | 1.838 | 72 | 2.088 | 88.03 | 93.87 | 84.85 | 84,76 |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.140 | 72 | 2.088 | 54.60 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.940 | 72 | 2.088 | 92.91 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 1.033 | 72 | 2.088 | 49.46 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.057 | 72 | 2.088 | 98.52 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 2.057 | 72 | 2.088 | 98.52 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.992 | 72 | 2.088 | 95.40 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 1.537 | 72 | 2.088 | 73.61 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 1.935 | 72 | 2.088 | 92.67 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.850 | 72 | 2.088 | 88.60 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.796 | 72 | 2.088 | 86.02 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.052 | 72 | 2.088 | 98.28 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.992 | 72 | 2.088 | 95.40 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.871 | 72 | 2.088 | 89.61 | | | |

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA2[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 0.075 | A | 100 | 100 | 50 | 1.376 | 72 | 2.088 | 65.90 | 93.87 | 84.85 | 84.76 |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.583 | 72 | 2.088 | 75.81 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.542 | 72 | 2.088 | 73.85 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 1.587 | 72 | 2.088 | 76.01 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.042 | 72 | 2.088 | 97.80 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.876 | 72 | 2.088 | 89.85 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.803 | 72 | 2.088 | 86.35 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 1.590 | 72 | 2.088 | 76.15 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 1.888 | 72 | 2.088 | 90.42 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.158 | 72 | 2.088 | 55.46 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.010 | 72 | 2.088 | 96.26 | | | |

El aumento de masa de la muestra de catalizador de 0.050 a 0.075 g no muestra un aumento en la eficiencia de adsorción de SO₂. Para esta cantidad de masa se verifica la disminución en la eficiencia del catalizador ante las adsorciones sucesivas.

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ Retenida [mg] | Caudal total de SO ₂ [L] | Masa de SO ₂ que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA2[%] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 0.100 | A | 100 | 100 | 50 | 2.043 | 72 | 2.088 | 97.84 | 97.53 | 91.76 | 84.34 |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.916 | 72 | 2.088 | 91.76 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.702 | 72 | 2.088 | 81.51 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 1.471 | 72 | 2.088 | 70.45 | | | |
| | A | 100 | 100 | 50 | 2.030 | 72 | 2.088 | 97.22 | | | |
| | RA1 | 100 | 100 | 50 | 1.916 | 72 | 2.088 | 91.76 | | | |
| | RA2 | 100 | 100 | 50 | 1.820 | 72 | 2.088 | 87.16 | | | |
| | RA3 | 100 | 100 | 50 | 1.471 | 72 | 2.088 | 70.45 | | | |

Para una masa de catalizador de 0.100g se observa el aumento en la eficiencia de adsorción de SO₂. Se verifica también en estas condiciones, la disminución en la cantidad de masa de gas retenida ante las adsorciones sucesivas.



- Figura 84: Eficiencia de adsorción de SO_2 sobre el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ en función de la cantidad de masa empleada, para la adsorción y la primera y segunda readsorción. Tiempo de trabajo de 12 horas, a 873 K de temperatura y una relación de caudales de reactivos de $\text{SO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 1:1:0,5.-

En la adsorción y primera readsorción (primer y segundo proceso), al aumentar la masa de catalizador de 0.050 a 0.075 g no se observa una variación significativa en la eficiencia de retención de SO_2 . Este aumento de eficiencia se verifica para los 0.100 g de muestra. En la segunda readsorción, se puede observar una mayor cantidad de SO_2 en función de mayor cantidad de masa de muestra.

- Tabla 19: Experiencias de adsorción para un tiempo de 12 horas, a 873 K de temperatura, una relación de caudales de reactivos de $\text{SO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 3:2:1,25 y una masa de 0.050 g.-

| Masa de catalizador [g] | Tipo de experiencia | Caudal de SO_2 [ml/min] | Caudal de CH_4 [ml/min] | Caudal de O_2 [ml/min] | Masa de SO_2 Retenida [mg] | Caudal total de SO_2 [L] | Masa de SO_2 que circuló por el equipo [g] | Porcentaje de Retención [%] | Porcentaje de Retención Promedio A[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA1[%] | Porcentaje de Retención Promedio RA2[%] |
|-------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 0.050 | A | 120 | 80 | 50 | 2.347 | 86.4 | 2.506 | 93,67 | 92.83 | 86.01 | 80.66 |
| | RA1 | 120 | 80 | 50 | 2.187 | 86.4 | 2.506 | 87,28 | | | |
| | RA2 | 120 | 80 | 50 | 2.089 | 86.4 | 2.506 | 83,37 | | | |
| | A | 120 | 80 | 50 | 2.305 | 86.4 | 2.506 | 91,99 | | | |
| | RA1 | 120 | 80 | 50 | 2.123 | 86.4 | 2.506 | 84,73 | | | |
| | RA2 | 120 | 80 | 50 | 1.953 | 86.4 | 2.506 | 77,95 | | | |

Para una relación de caudales de reactivos de $\text{SO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 3:2:1,25, a 873 K de temperatura y una masa de catalizador de 0.050 g, también se observa una disminución en la eficiencia de retención de SO_2 con las readsorciones sucesivas.

■ Conclusiones:

- Ante un aumento del caudal de SO_2 de 100 a 250 ml/min, no se observa un aumento en la eficiencia de adsorción sobre el catalizador. El aumento en la eficiencia se observa ante el aumento de masa de la muestra, de 0.050 a 0.075 g.
- Observando todas las experiencias de adsorción al comienzo de cada ciclo de trabajo, se observa una tendencia a aumentar la eficiencia del catalizador junto con el aumento de la masa empleada, llegando a un tope máximo a los 0.100 g.
- Con una relación de caudales de reactivos de $\text{SO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 1:1:0,5, el aumento de masa de la muestra de catalizador de 0.050 a 0.075 g no muestra un aumento en la eficiencia de adsorción de SO_2 .
- En la adsorción y primera readsorción (primer y segundo proceso), al aumentar la masa de catalizador de 0.050 a 0.075 g no se observa una variación significativa en la eficiencia de retención de SO_2 . Este aumento de eficiencia se verifica para los 0.100 g de muestra.
- Con 0.050 g de masa de catalizador, si caudal de SO_2 aumenta de 100 a 120 ml/min, el caudal de CH_4 se reduce de 100 a 80 ml/min y se mantiene el mismo caudal para el O_2 , la cantidad de SO_2 retenida aumenta levemente, aproximadamente un 1% para la primera adsorción, pero disminuye en la primera y segunda readsorción. Esta observación permite estudiar la dependencia entre la relación de los caudales de reactivos y la eficiencia del catalizador.

Desorción de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃:

Las experiencias de adsorción previas fueron realizadas un con caudal de 150 ml/min de SO₂ y 100 ml/min de CH₄ (en exceso).

Las condiciones iniciales son:

- Concentración inicial de N₂ = 10 ppm
- Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0.025 - 0.200 gr
- Caudal N₂ = 400 ml/min
- Intervalo de temperaturas de trabajo = 293 - 1373 K

La tabla 20 resume los resultados de las experiencias de desorción.

- Tabla 20: Experiencias de desorción, con un caudal de 250 ml/min.-

| Temperatura de desorción [K] | Masa de SO ₂ Retenida [g] | Masa de SO ₂ desorbida [g] | % de desorción de SO ₂ |
|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 873 | 3.086 | 2.580 | 83.60 |
| 873 | 3.642 | 2.993 | 82.18 |
| 973 | 1.467 | 1.404 | 95.71 |
| 973 | 1.756 | 1.752 | 99.77 |
| 973 | 3.269 | 3.158 | 96.60 |
| 1023 | 1.794 | 1.770 | 98.66 |
| 1023 | 1.913 | 1.841 | 96.24 |

Conclusiones:

- Se observa un aumento en la eficiencia de desorción de SO₂ de la superficie del catalizador al pasar de 873 a 973 K de temperatura de trabajo.
- No se observan diferencias en la eficiencia de desorción al trabajar entre 973 y 1023 K.

Luego de observar que la mayor eficiencia de desorción se obtiene tanto a 973 como a 1023 K de temperatura, se continuó trabajando con procesos de desorción a 973 K.

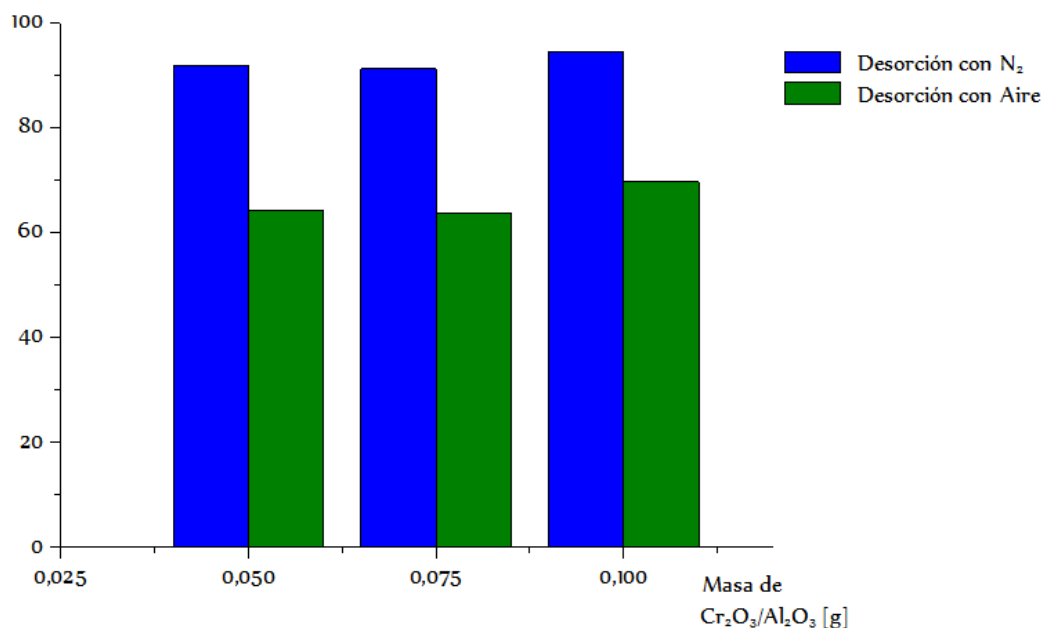
- Tabla 21: Experiencias de desorción para un tiempo de 12 horas, a 973 K de temperatura y una relación de caudales de reactivos de $\text{SO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 1:1:0.5.-

| Gases empleados en la adsorción | | | | Gas empleado en la desorción | | | | |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Masa de catalizador [g] | Caudal de SO_2 [ml/min] | Caudal de CH_4 [ml/min] | Caudal de O_2 [ml/min] | Caudal de aire [ml/min] | Masa de SO_2 adsorbida en superficie [mg] | Masa de SO_2 desorbida [mg] | Eficiencia de desorción [%] | Eficiencia de desorción promedio [%] |
| 0.050 | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.102 | 1.506 | 71.65 | 64.12 |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.052 | 1.459 | 71.10 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.938 | 1.408 | 72.65 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.914 | 1.109 | 57.94 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.848 | 0.999 | 54.06 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.893 | 1.188 | 62.76 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.102 | 1.600 | 76.12 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.848 | 0.999 | 54.06 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.893 | 1.300 | 68.67 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.912 | 0.997 | 52.14 | |
| 0.0750 | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.939 | 1.220 | 62.92 | 63,67 |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.950 | 1.199 | 61.49 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.950 | 1.297 | 66.61 | |

| | Gases empleados en la adsorción | | | Gas empleado en la desorción | | | | |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------------|--------------------------------------|
| Masa de catalizador [g] | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Caudal de N ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ adsorbida en superficie [mg] | Masa de SO ₂ desorbida [mg] | Eficiencia de desorción [%] | Eficiencia de desorción promedio [%] |
| 0.075 | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.057 | 2.010 | 97.72 | 91.15 |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.051 | 2.001 | 97.56 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.992 | 1.720 | 86.35 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.935 | 1.735 | 89.66 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.939 | 1.739 | 89.69 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.037 | 1.937 | 95.09 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.039 | 1.090 | 97.60 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.032 | 1.993 | 98.09 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.850 | 1.790 | 96.76 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.796 | 1.776 | 98.89 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.039 | 1.819 | 89.21 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.037 | 1.870 | 91.80 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.871 | 1.750 | 93.53 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.872 | 1.860 | 99.36 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.875 | 1.695 | 90.40 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.039 | 1.990 | 97.60 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.036 | 1.970 | 96.76 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.031 | 1.910 | 94.04 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.942 | 1.423 | 73.29 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.943 | 1.463 | 75.30 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.876 | 1.770 | 94.35 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.032 | 1.903 | 93.66 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.890 | 1.770 | 93.65 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.958 | 1.119 | 57.15 | |

| Gases empleados en la adsorción | | | | Gas empleado en la desorción | | | | |
|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------------|--------------------------------------|
| Masa de catalizador [g] | Caudal de SO ₂ [ml/min] | Caudal de CH ₄ [ml/min] | Caudal de O ₂ [ml/min] | Caudal de N ₂ [ml/min] | Masa de SO ₂ adsorbida en superficie [mg] | Masa de SO ₂ desorbida [mg] | Eficiencia de desorción [%] | Eficiencia de desorción promedio [%] |
| 0.100 | 100 | 100 | 50 | 250 | 2.037 | 1.937 | 95.09 | 94.46 |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.916 | 1.826 | 95.30 | |
| | 100 | 100 | 50 | 250 | 1.871 | 1.740 | 93.00 | |

Eficiencia de desorción de SO₂ [%]



- Figura 85: Eficiencia de adsorción de SO₂ sobre el Cr₂O₃/Al₂O₃ en función del gas empleado para desorber y la cantidad de masa de catalizador empleada. Tiempo de trabajo de 12 horas, a 973 K de temperatura y una relación de caudales de reactivos de SO₂:CH₄:O₂ de 1:1:0,5.-

Para una relación de caudales SO_2 : CH_4 : O_2 de 1:1:0.5, se logra una mayor eficiencia de desorción de SO_2 al emplear N_2 en vez de aire.

- Tabla 22: Experiencias de desorción para un tiempo de 12 horas, a 973 K de temperatura y una relación de caudales de reactivos de SO_2 : CH_4 : O_2 de 3:2:1.25.-

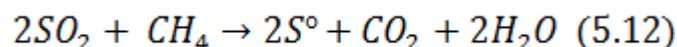
| Gases empleados en la adsorción | | | | Gas empleado en la desorción | | | | | |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Masa de catalizador [g] | Caudal de SO_2 [ml/min] | Caudal de CH_4 [ml/min] | Caudal de O_2 [ml/min] | Caudal de N_2 [ml/min] | Caudal de aire [ml/min] | Masa de SO_2 adsorbida [mg] | Masa de SO_2 desorbida [mg] | Eficiencia de desorción [%] | Eficiencia de desorción promedio [%] |
| 0.050 | 120 | 80 | 50 | 250 | - | 2.047 | 1.980 | 96.73 | 91.80 |
| | 120 | 80 | 50 | 250 | - | 2.187 | 1.900 | 86.88 | |
| | 120 | 80 | 50 | - | 250 | 1.605 | 1.440 | 89.72 | 84.91 |
| | 120 | 80 | 50 | - | 250 | 1.523 | 1.220 | 80.11 | |

■ Conclusiones:

- Las experiencias de readsorción sobre un mismo catalizador no muestran diferencias en la cantidad de masa de SO_2 retenida,
 - Para la adsorción de SO_2 con CH_4 a 873 K de temperatura, la eficiencia de SO_2 retenida es de 91,73%. Al agregar O_2 en proporciones estequiométricas, este valor aumentó a 98 %, obteniéndose una diferencia de un 6,27 %.
 - La desorción con N_2 es más eficiente que con aire, dado que se obtienen valores mayores de retención en las posteriores readsorciones [33].
- Para los ciclos de adsorción para 0.050 g de masa de catalizador, en la tercera readsorción la cantidad de SO_2 retenido disminuye un 32% si se emplea aire para regenerar la superficie y un 22% si se emplea N_2 en lugar de aire.

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO₂ POR OXIDACIÓN DE CH₄ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃: REDUCCIÓN DE SO₂ EN PRESENCIA DE CH₄

La reacción es:



Con la finalidad de estudiar la influencia del óxido de cromo en la reacción, la misma se llevó a cabo tanto en fase gaseosa (ausencia del catalizador) como sobre la superficie catalítica. Además, esta reacción (en ausencia de oxígeno) permitió comparar el poder oxidante del O₂ y el SO₂ frente al CH₄.

Reducción de SO₂ en presencia de CH₄ en fase gaseosa

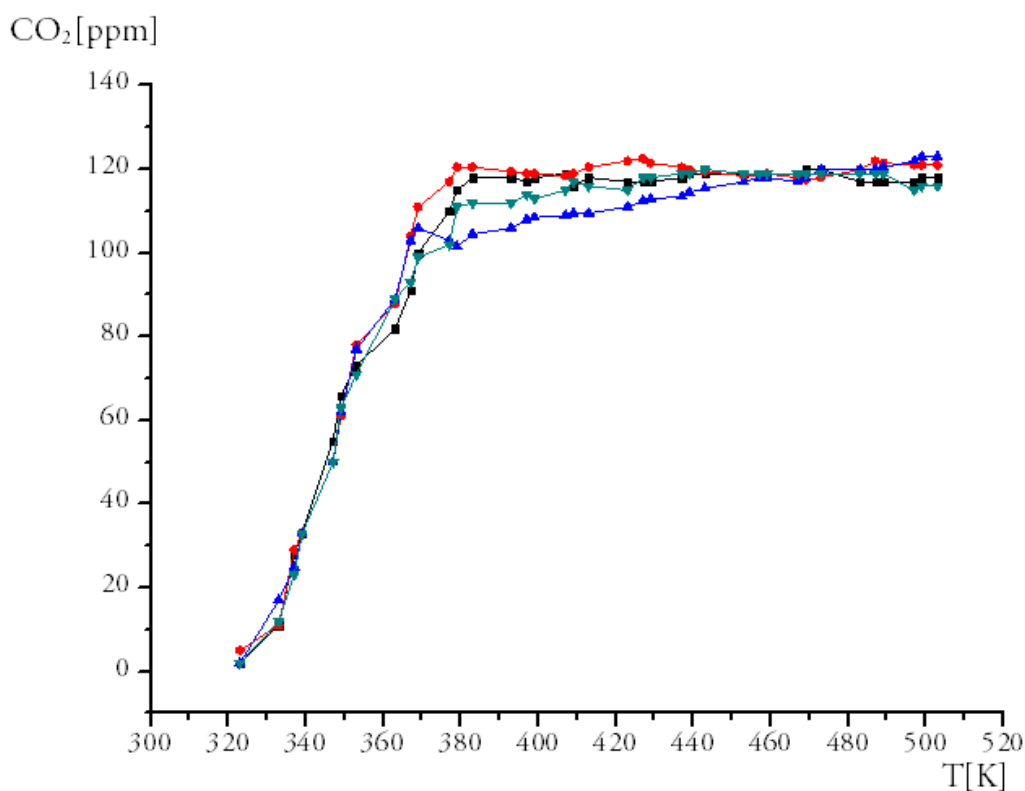
Condiciones estequiométricas de SO₂:CH₄ de 2:1:

■ Condiciones iniciales:

- Masa Cr₂O₃ = 0 gr
- Caudal SO₂ = 300 ml/min
- Caudal CH₄ = 150 ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 – 973 K

Se detectó la presencia de CO₂ desde la temperatura inicial del horno. 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 reducción del SO₂, obteniéndose una eficiencia de conversión mayor.

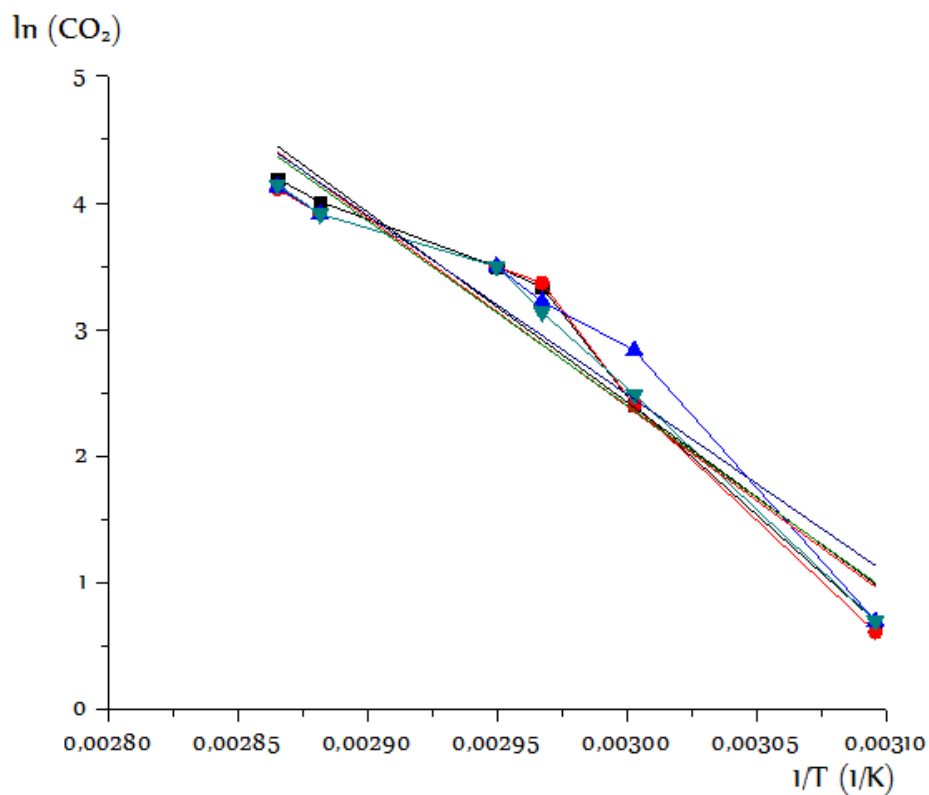
A partir de los 400 K, la concentración de CO₂ se estabiliza. Durante todo el intervalo de temperatura, no se detectó emisión de SO₂ a la salida del equipo.



- Figura 86: formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 en fase gaseosa.-

■ Cálculo de las energías de activación:

La energía de activación para la formación de CO_2 durante la oxidación de CH_4 con SO_2 en fase gaseosa y con una relación estequiométrica de caudales de gases reactivos, es de -1.26 ± 0.17 eV.



- Figura 87: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 en fase gaseosa.-

-Tabla 22: Energías de activación de la formación de CO_2 a partir de la reacción de CH_4 y SO_2 en fase gaseosa.-

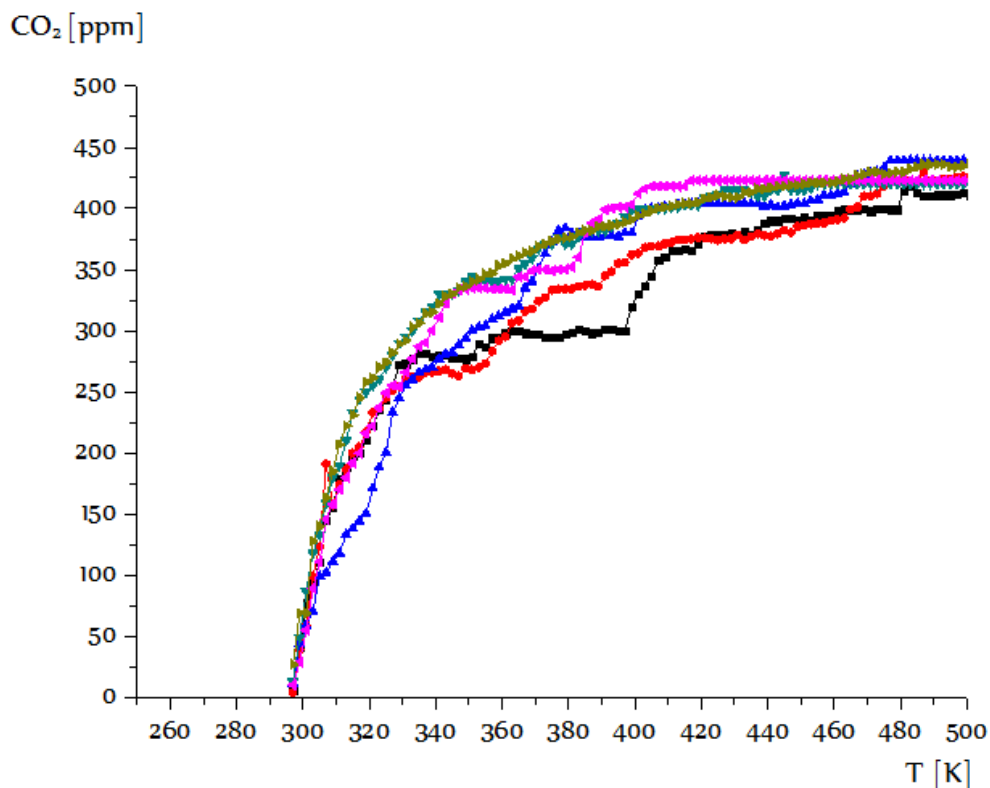
| | Eact (eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-------------|-----------------|
| | 1.29 | 0.16 |
| | 1.28 | 0.18 |
| | 1.22 | 0.18 |
| | 1.26 | 0.15 |
| Promedio | 1.26 | 0.17 |
| Desvío estándar promedio | | 1.60 |
| ϵ | | 1.77 |

Reducción de SO_2 en presencia de CH_4 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Condiciones estequiométricas de $\text{SO}_2:\text{CH}_4$ de 2:1

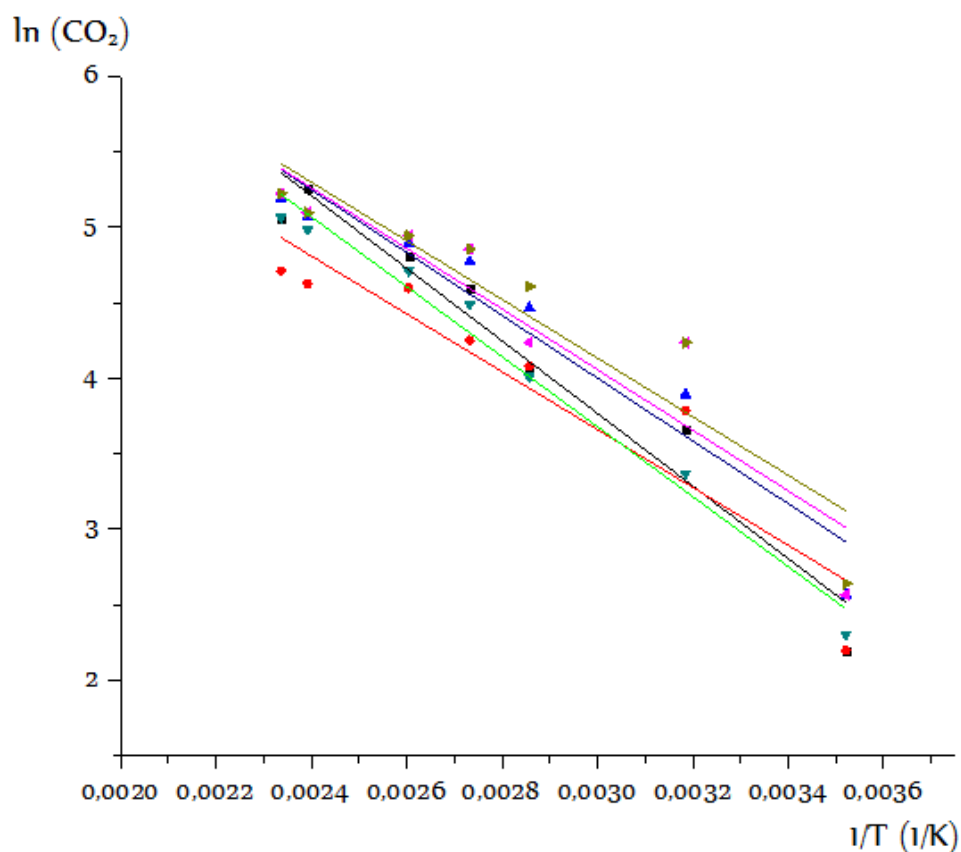
■ Condiciones iniciales:

- Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.100$ gr
- Desorción previa con $\text{N}_2 = \text{No}$
- Caudal $\text{SO}_2 = 200$ ml/min
- Caudal $\text{CH}_4 = 100$ ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 – 973 K



- Figura 88: formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas, con limpieza previa de la superficie.-

■ Cálculo de las energías de activación:



- Figura 89: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación CO₂ por oxidación de CH₄ en presencia de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃-

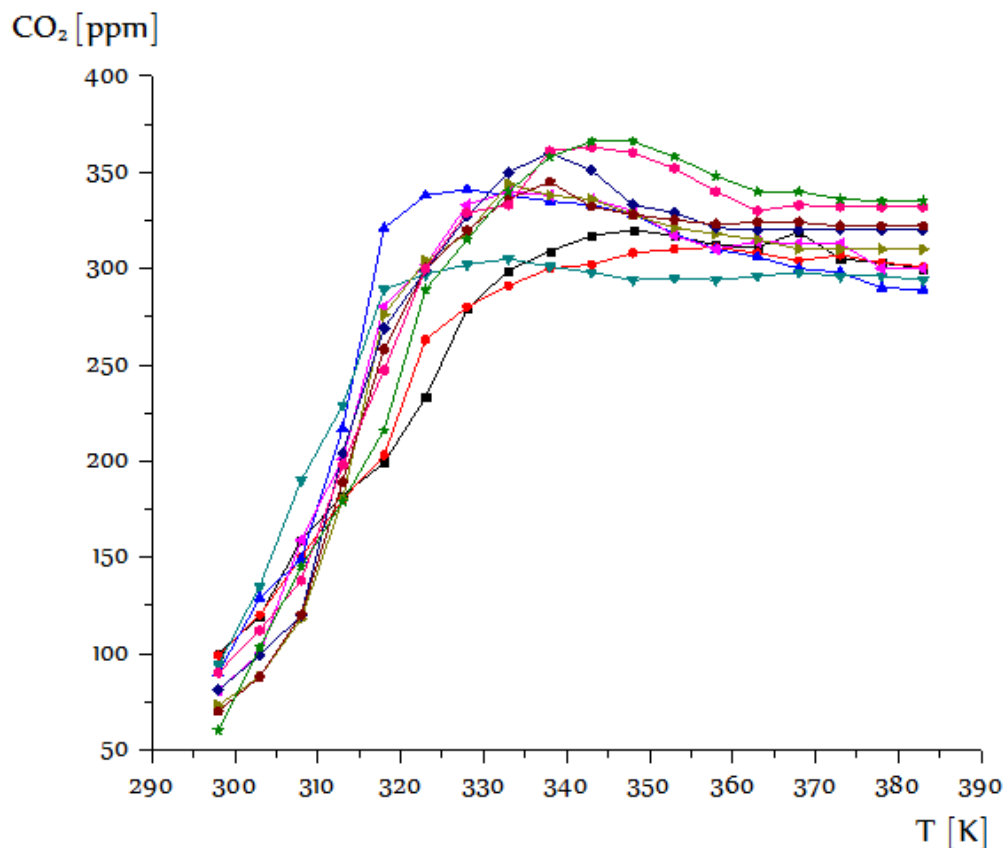
La energía de activación para la formación de CO₂ durante la oxidación de CH₄ con SO₂ sobre la superficie del Cr₂O₃/Al₂O₃, con una relación estequiométrica de caudales de gases reactivos – con tratamiento previo de la superficie-, es de 0.18 ± 0.02 eV.

-Tabla 23: Energías de activación de la formación de CO_2 a partir de la reacción de CH_4 y SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas, con limpieza previa de la superficie con N_2 .-

| | Eact (eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-------------|-----------------|
| | 0.21 | 0.02 |
| | 0.17 | 0.03 |
| | 0.18 | 0.02 |
| | 0.20 | 0.01 |
| | 0.17 | 0.03 |
| | 0.17 | 0.03 |
| Promedio | 0.18 | 0.02 |
| Desvío estándar promedio | | 0.03 |
| ϵ | | 0.05 |

■ **Condiciones iniciales:**

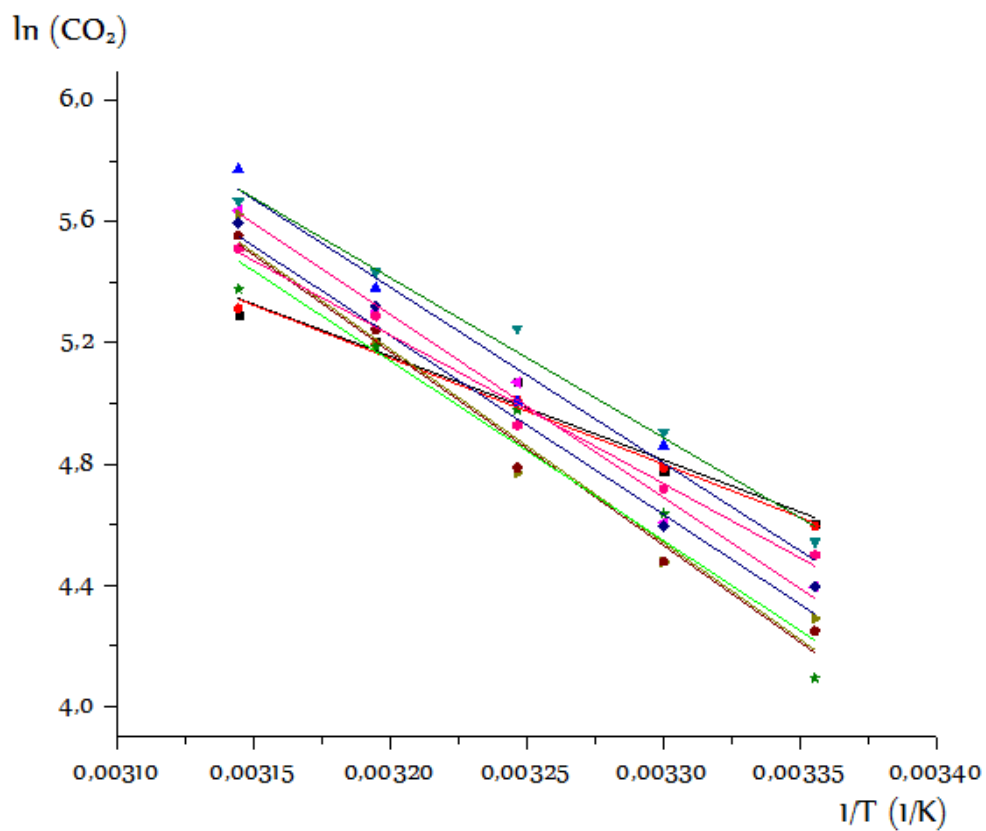
- Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.100$ gr
- Desorción previa con $\text{N}_2 = \text{Si}$
- Caudal $\text{SO}_2 = 200$ ml/min
- Caudal $\text{CH}_4 = 100$ ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 – 973 K



- Figura 90: formación de CO_2 por oxidación de CH_4 con O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas, superficie limpia.-

■ Cálculo de las energías de activación:

La aplicación principal del catalizador es la depuración de gases contaminantes provenientes de chimeneas industriales. Por este motivo, se buscó la energía de activación en condiciones atmosféricas, por lo que no se realizó tratamiento previo de la superficie. En este tipo de experiencias, la energía es de 0.46 ± 0.04 eV.



- Figura 91: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación CO_2 por oxidación de CH_4 con SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -

-Tabla 24: Energías de activación de la formación de CO₂ a partir de la reacción de CH₄ y SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃. Condiciones estequiométricas, sin tratamiento previo de la superficie.-

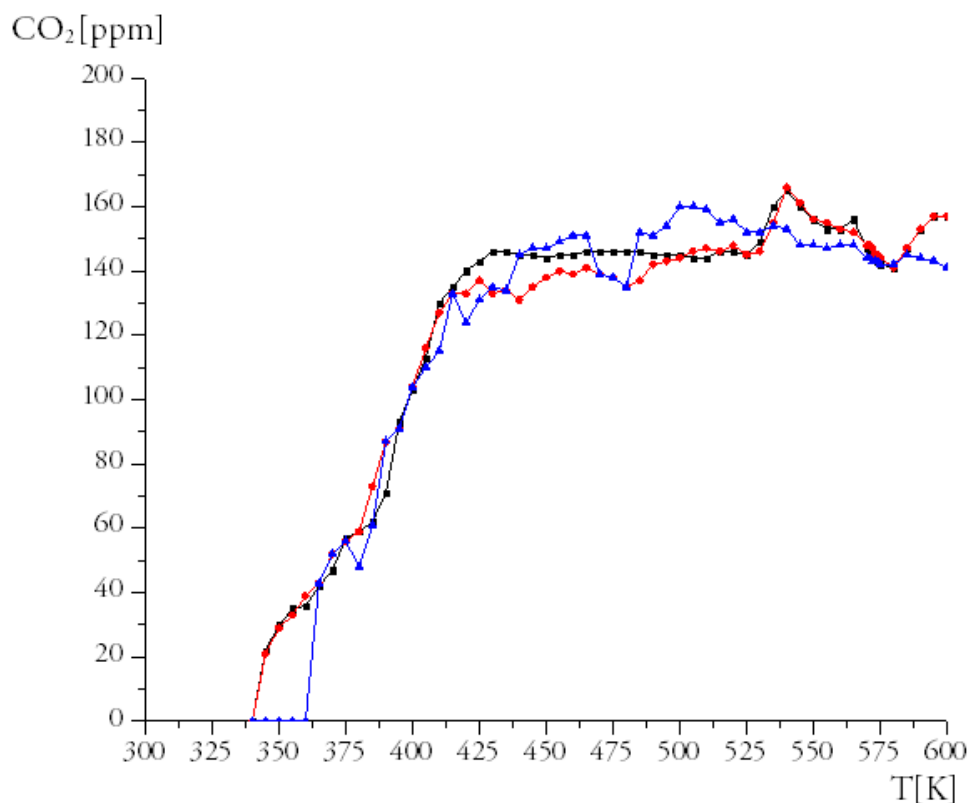
| | Eact (eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-------------|-----------------|
| | 0.30 | 0.03 |
| | 0.30 | 0.01 |
| | 0.50 | 0.04 |
| | 0.45 | 0.03 |
| | 0.52 | 0.03 |
| | 0.55 | 0.06 |
| | 0.51 | 0.06 |
| | 0.55 | 0.04 |
| | 0.42 | 0.03 |
| | 0.51 | 0.06 |
| Promedio | 0.46 | 0.04 |
| Desvío estándar promedio | | 0.18 |
| ε | | 0.22 |

Condiciones no estequiométricas de SO₂:CH₄ de 1:1

Se estudió la oxidación de metano con dióxido de azufre empleando caudales iguales para ambos reactivos. La importancia de este tipo de trabajo reside en estudiar la variación en la producción de CO₂ – y por lo tanto, la energía de activación de la reacción – en función del aumento de la concentración del CH₄.

■ Condiciones iniciales:

- Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0.020 gr
- Desorción previa con N₂ = Sí
- Caudal CH₄ = 200 ml/min
- Caudal SO₂ = 200 ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 – 973 K

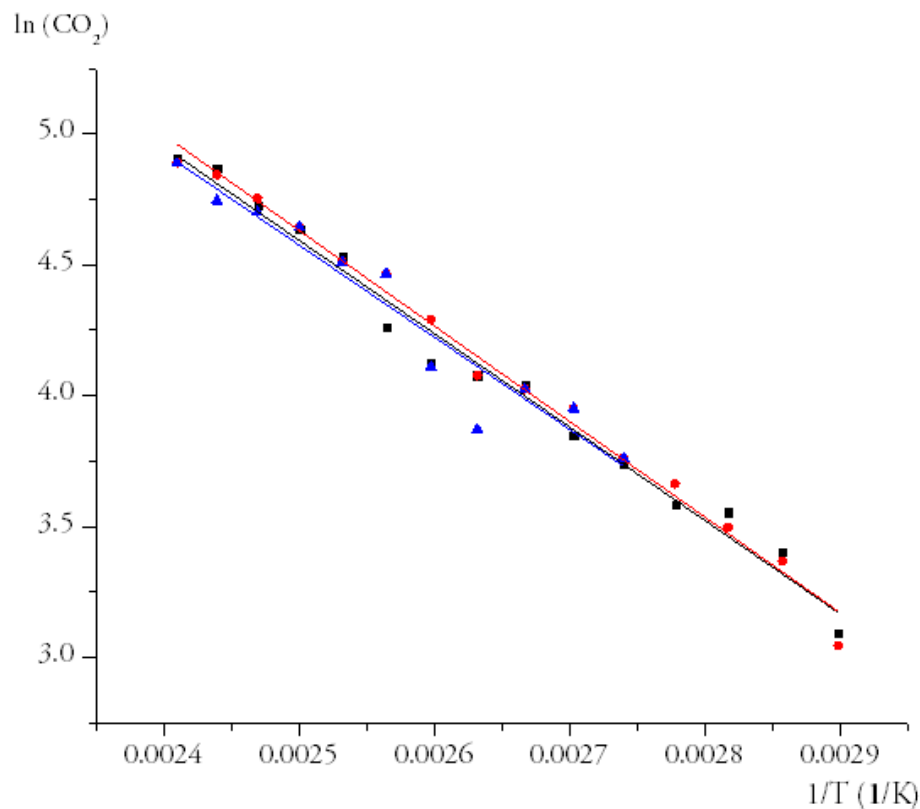


- Figura 92: formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones no estequiométricas.-

■ Cálculo de las energías de activación:

-Tabla 25: Energías de activación de la formación de CO_2 a partir de la reacción de CH_4 y SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones no estequiométricas.-

| | Eact (eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-------------|-----------------|
| | 0.31 | 0.01 |
| | 0.31 | 0.01 |
| | 0.30 | 0.03 |
| Promedio | 0.31 | 0.02 |
| Desvío estándar promedio | | 0.08 |
| ϵ | | 0.10 |



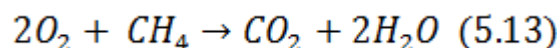
- Figura 93: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones no estequiométricas.-

■ Conclusiones:

Se puede observar que la energía de activación para la reacción de oxidación del metano en presencia de dióxido de azufre sobre el catalizador y en condiciones estequiométricas (con sustrato sin limpiar) es de 0.18 ± 0.02 eV, mientras que en ausencia del mismo es 1.26 ± 0.17 eV. Esta diferencia evidencia la influencia del óxido de cromo como promotor de la reacción en estudio.

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO₂ POR OXIDACIÓN DE CH₄ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃: OXIDACIÓN DE CH₄ EN PRESENCIA DE O₂

La reacción es:



Se pretende comparar el porcentaje de conversión de CH₄ a CO₂ en presencia de SO₂ y de O₂, analizando la reacción en detalle al estudiarla empleando uno de los dos reactivos por vez. De este modo, se podría averiguar de qué reactivo provienen los átomos de oxígeno pertenecientes al CO₂ - si provienen del SO₂ o el O₂-, junto con las características generales de la presente reacción, tales como: cantidad de moléculas de CO₂ producidas, temperatura a la que comienza a producirse, variación de su concentración respecto de la temperatura - al tener un coeficiente de calentamiento constante, una variable independiente es el tiempo), y la cinética de reacción.

Reducción de CH₄ en presencia de O₂ en fase gaseosa

En la presente experiencia se propone estudiar la reacción de combustión entre CH₄ y O₂ en fase gaseosa. Se comienza a temperatura ambiente y se concluye una vez alcanzados los 973 K 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.

Caudales estequiométricos de $O_2:CH_4$ de 2:1

■ Condiciones iniciales:

- Masa $Cr_2O_3 = 0$ gr
- Caudal $O_2 = 200$ ml/min
- Caudal $CH_4 = 100$ ml/min
- Intervalo de temperatura = $298 - 973$ K

No se detectó producción de CO_2 . Fue un resultado esperado, debido a que el metano llega a la reacción de combustión con el oxígeno luego de los 2273 K de temperatura.

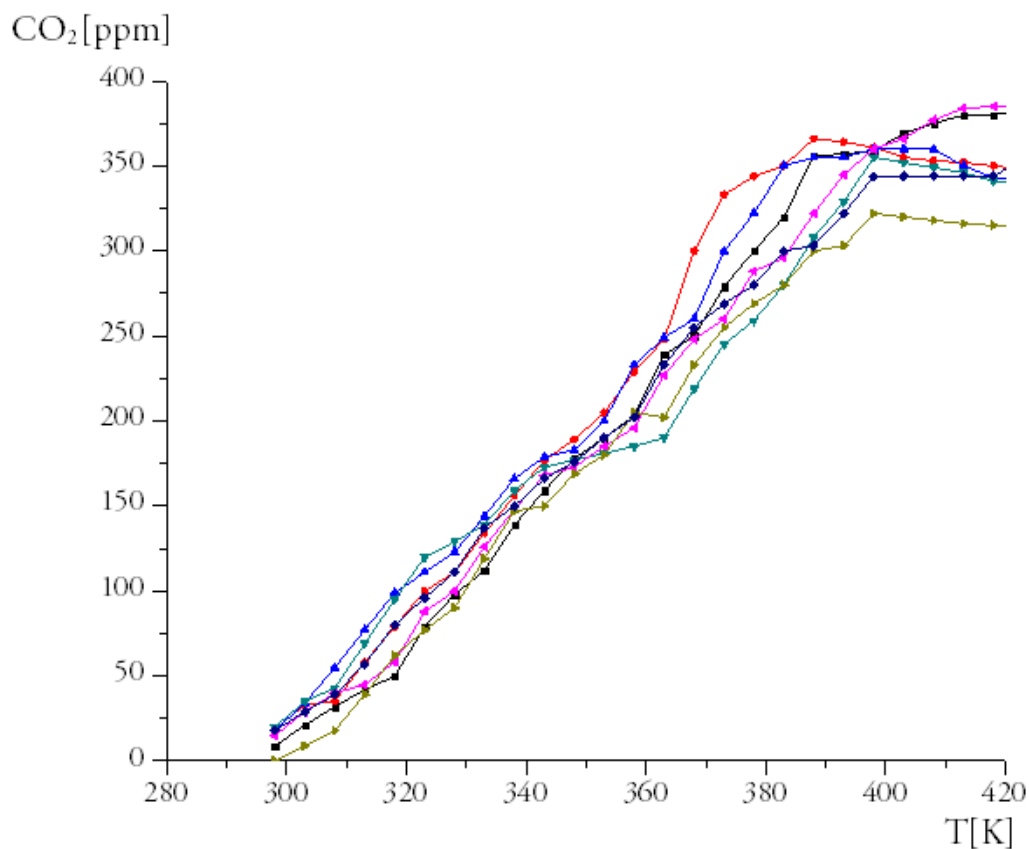
Oxidación de CH_4 en presencia de O_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3

Caudales estequiométricos de $O_2:CH_4$ de 2:1

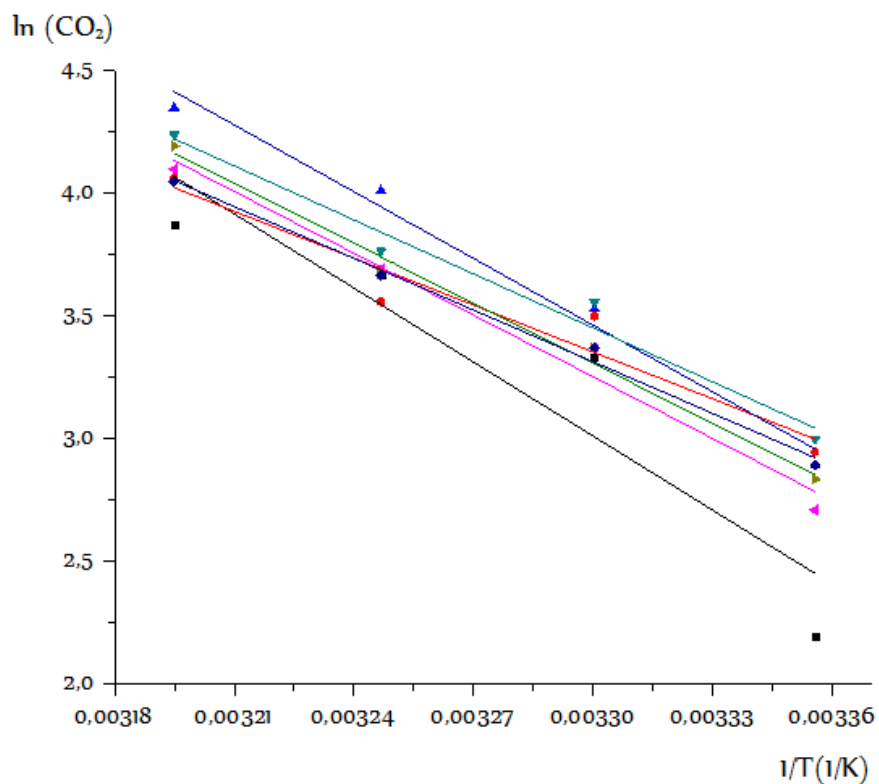
■ Condiciones iniciales:

- Masa $Cr_2O_3 = 0.100$ gr
- Desorción previa con $N_2 =$ Sí
- Caudal $CH_4 = 100$ ml/min
- Caudal $O_2 = 200$ ml/min
- Intervalo de temperatura = $298 - 973$ K

En las experiencias siguientes se empleó una muestra de catalizador por cada una. Previamente a realizarlas, se llevó a cabo la “limpieza” de la superficie catalítica, mediante el suministro de N_2 conjuntamente con un ascenso de temperatura en el sitio de reacción (ver Pre-tratamiento de las muestras). Luego se suministraron los gases O_2 y CH_4 (en relación estequiométrica, 2:1) a flujo constante. La figura 99 muestra la formación de CO_2 en función de la temperatura.



- Figura 94: formación de CO₂ por oxidación de CH₄ en presencia de O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃. Condiciones estequiométricas.-

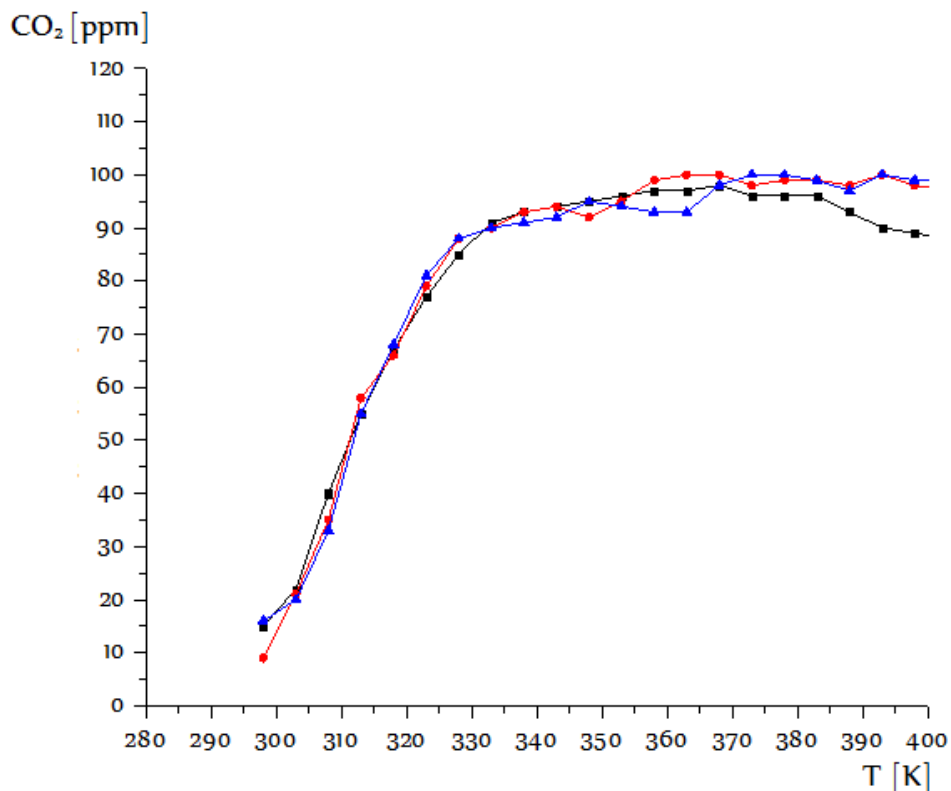


- Figura 95: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas.-

■ Cálculo de las energías de activación:

-Tabla 26: Energías de activación de la formación de CO_2 a partir de la reacción de CH_4 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas.-

| | Eact (eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-------------|-----------------|
| | 0.77 | 0.14 |
| | 0.59 | 0.11 |
| | 0.78 | 0.07 |
| | 0.63 | 0.07 |
| | 0.72 | 0.07 |
| | 0.70 | 0.05 |
| | 0.60 | 0.04 |
| Promedio | 0.69 | 0.08 |
| Desvío estándar promedio | | 0.37 |
| ϵ | | 0.45 |



- Figura 96: formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, masa de catalizador: 1.000g Condiciones estequiométricas..-

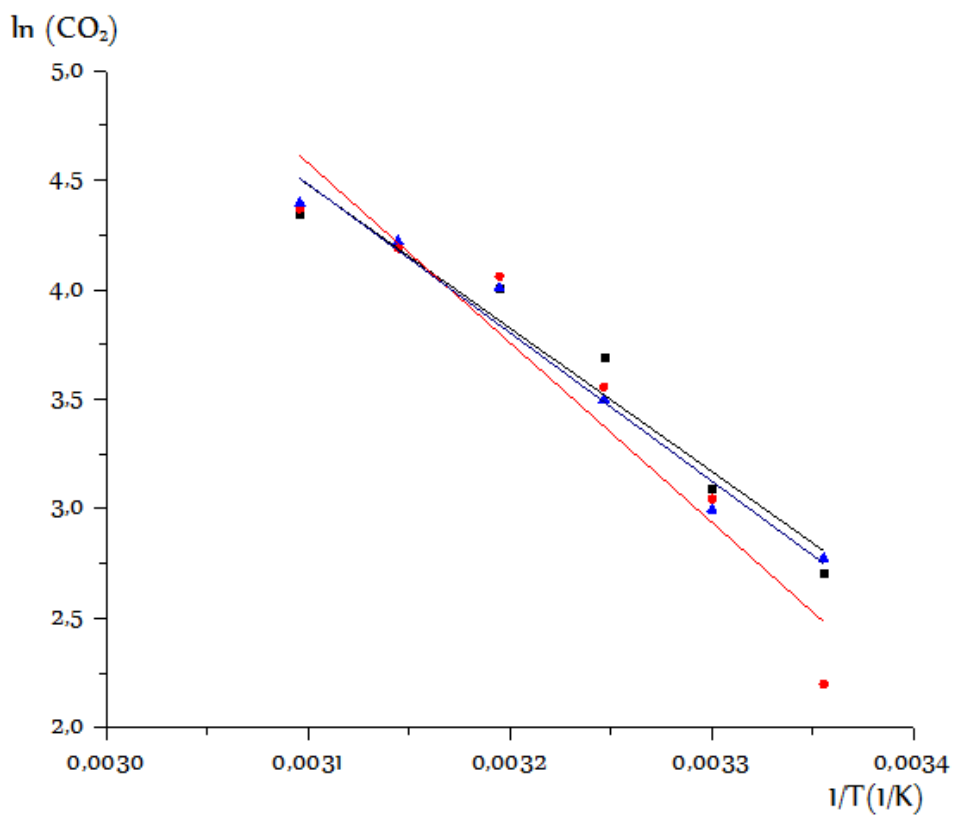
■ Cálculo de las energías de activación:

La energía de activación para la reacción de CH_4 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para obtener CO_2 , con relación estequiométrica, es de 0.69 ± 0.08 . Estos resultados serán comparados con aquellos obtenidos mediante cálculos mecanocuánticos para esta misma reacción.

Empleando mayor masa de catalizador, la energía de activación es similar, de 0.62 ± 0.07 eV.

-Tabla 27: Energías de activación de la formación de CO_2 a partir de la reacción de CH_4 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas.-

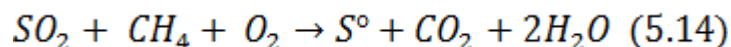
| | Eact (eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-----------|-----------------|
| | 0.60 | 0.06 |
| | 0.69 | 0.10 |
| | 0.58 | 0.05 |
| Promedio | 0.62 | 0.07 |
| Desvío estándar promedio | | 0.31 |
| ϵ | | 0.38 |



- Figura 97: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, masa de catalizador: 1.000g. Condiciones estequiométricas.-

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO₂ POR OXIDACIÓN DE CH₄ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃: REDUCCIÓN DE SO₂ EN PRESENCIA DE CH₄ Y O₂

La reacción es:



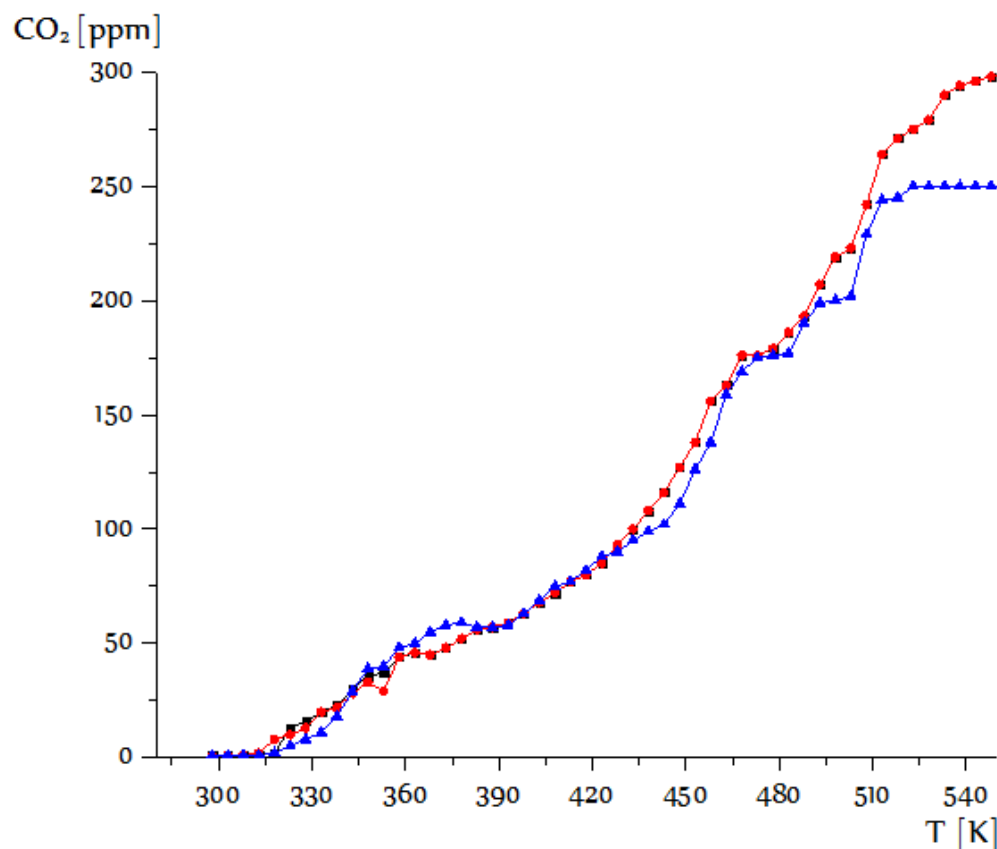
Se llevó a cabo el estudio de la reducción de SO₂ en presencia de CH₄ y O₂ en fase gaseosa, sobre el catalizador sin limpiar con N₂ y previamente limpio.

Reducción de SO₂ en presencia de CH₄ y O₂ en fase gaseosa

Condiciones estequiométricas de O₂:SO₂:CH₄ de 1:1:1:

■ Experiencia - Condiciones iniciales:

- Masa Cr₂O₃/Al₂O₃ = 0 gr
- Desorción previa con N₂ = sí
- Caudal SO₂ = 100 ml/min
- Caudal CH₄ = 100 ml/min
- Caudal O₂ = 100 ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 - 623 K



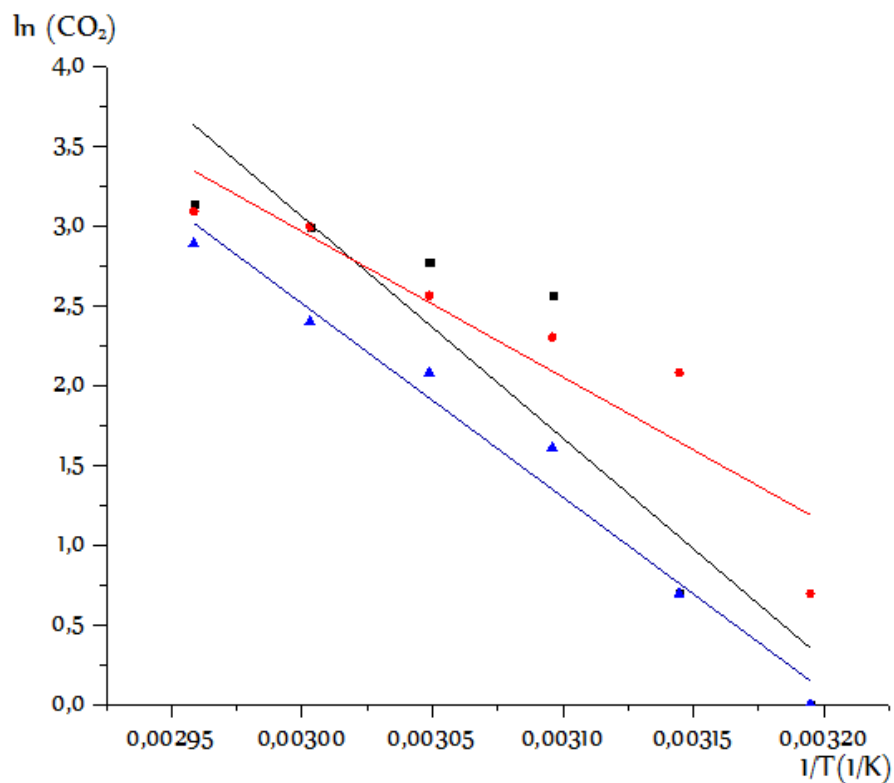
- Figura 98: formación de CO_2 por oxidación de CH_4 con SO_2 en presencia de O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -

■ Cálculo de las energías de activación:

-Tabla 27: Energías de activación de la formación de CO_2 a partir de la reacción de CH_4 con SO_2 en presencia de O_2 en fase gaseosa.-

| | Eact (eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-------------|-----------------|
| | 1.20 | 0.01 |
| | 0.79 | 0.01 |
| | 1.05 | 0.03 |
| Promedio | 1.01 | 0.02 |
| Desvío estándar promedio | | 1.02 |
| ε | | 1.04 |

La energía de activación para la reacción de CH_4 con SO_2 y O_2 sobre en fase gaseosa es de $-0,01 \pm 0,02$ eV.



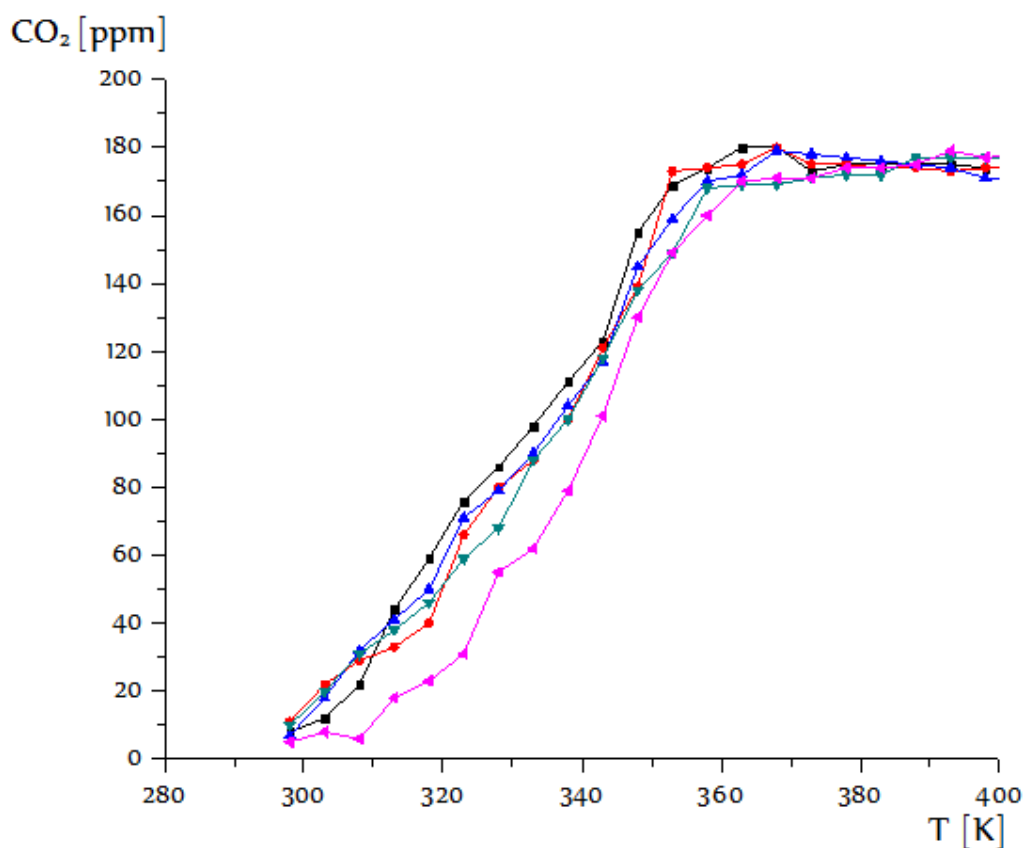
- Figura 99: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación de CO_2 por oxidación de CH_4 con SO_2 en presencia de O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, masa de catalizador: 1.000g Condiciones estequiométricas.-

Reducción de SO_2 en presencia de CH_4 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Condiciones estequiométricas de $\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{CH}_4$ de 1:1:1:

■ Experiencia - Condiciones iniciales:

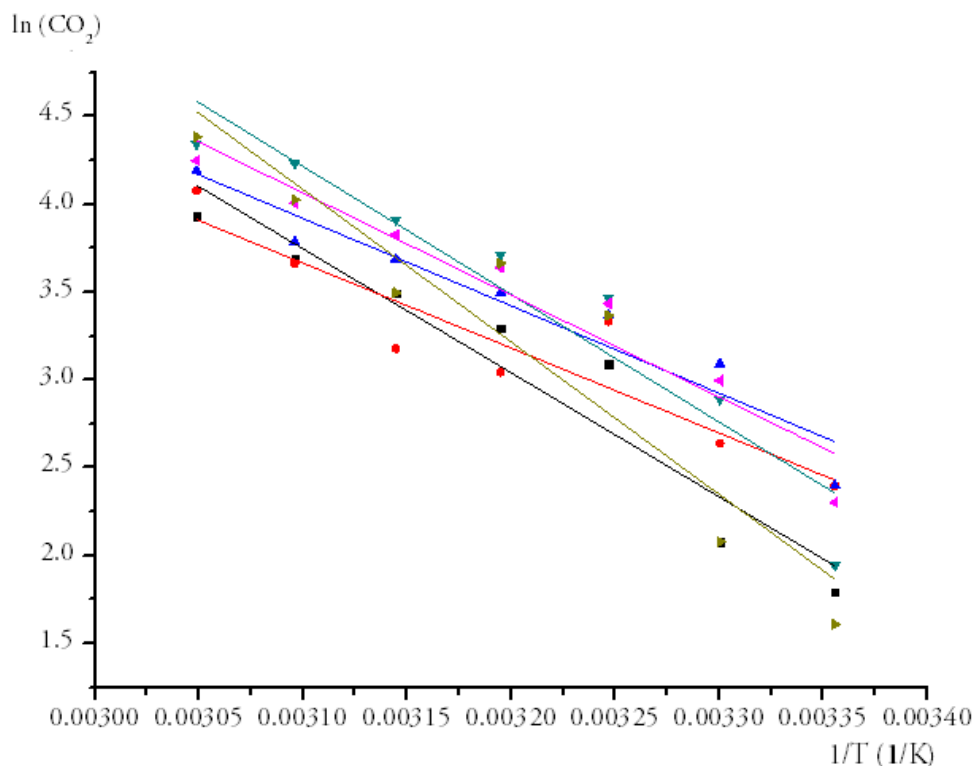
- Masa $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.100$ gr
- Desorción previa con $\text{N}_2 = \text{sí}$
- Caudal $\text{SO}_2 = 100$ ml/min
- Caudal $\text{CH}_4 = 100$ ml/min
- Caudal $\text{O}_2 = 100$ ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 - 623 K



- Figura 100: Formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas y pre-tratamiento del sustrato.-

■ Cálculo de las energías de activación:

Las energías de activación para la reacción de CH_4 con SO_2 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para obtener CO_2 , con relación estequiométrica, es de 0.55 ± 0.08 eV. Estos resultados serán comparados con aquellos obtenidos mediante cálculos mecanocuánticos para esta misma reacción.



- Figura 101: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de SO_2 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas y pre-tratamiento del sustrato.-

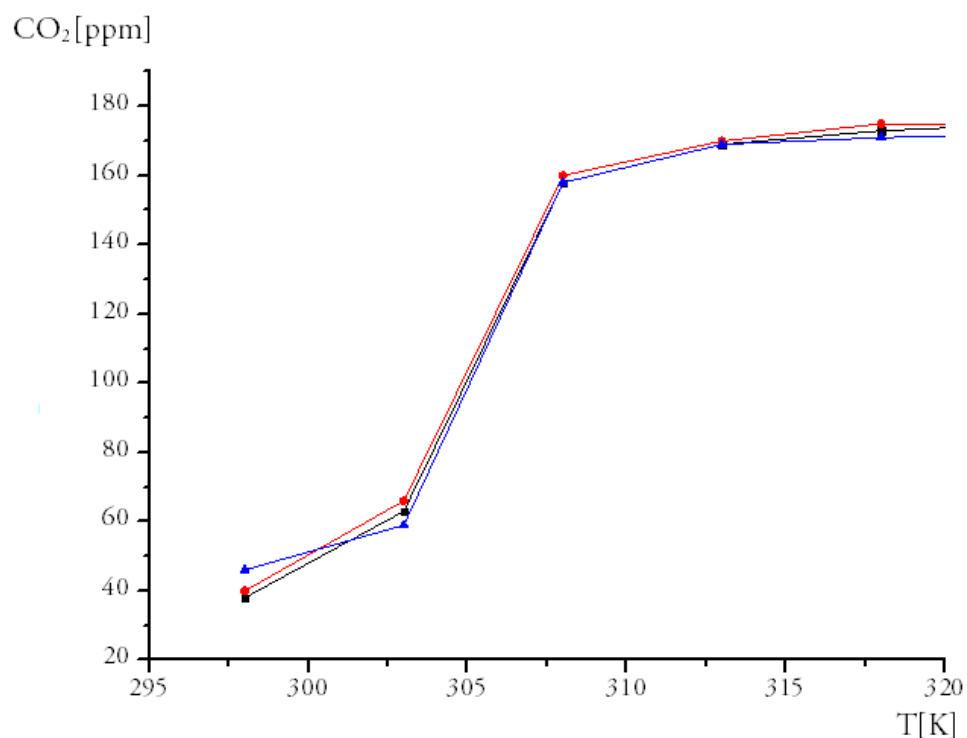
-Tabla 28: Energías de activación de la formación de CO₂ a partir de la reacción de CH₄ con SO₂ y O₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃. Condiciones estequiométricas y pre-tratamiento del sustrato.-

| | Eact(eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-----------------|------------------------|
| | 0.61 | 0.08 |
| | 0.42 | 0.07 |
| | 0.43 | 0.05 |
| | 0.63 | 0.09 |
| | 0.50 | 0.06 |
| | 0.75 | 0.12 |
| Promedio | 0.55 | 0.08 |
| Desvío estándar promedio | | 0.24 |
| ε | | 0.32 |

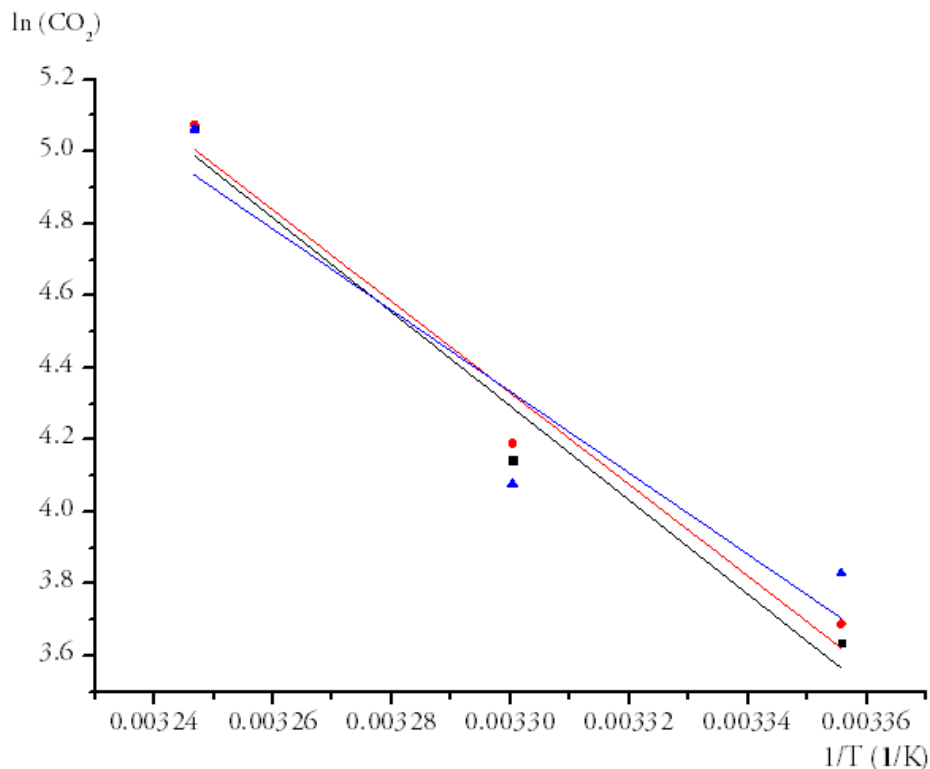
Condiciones estequiométricas de $O_2:SO_2:CH_4$ de 1:1:1

■ Experiencia - Condiciones iniciales:

- Masa $Cr_2O_3/Al_2O_3 = 0.100$ gr
- Desorción previa con $N_2 = No$
- Caudal $SO_2 = 100$ ml/min
- Caudal $CH_4 = 100$ ml/min
- Caudal $O_2 = 100$ ml/min
- Intervalo de temperatura = 298 - 623 °K



- Figura 102: Formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de O_2 sobre Cr_2O_3/Al_2O_3 . Condiciones estequiométricas y sin pre-tratamiento del sustrato.-



- Gráfica 103: curvas de regresión lineal para obtener la energía de activación para la formación de CO_2 por oxidación de CH_4 en presencia de O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas y sin pre-tratamiento del sustrato.-

-Tabla 29: Energías de activación de la formación de CO_2 a partir de la reacción de CH_4 y O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones estequiométricas y sin limpieza del sustrato.-

| | Eact(eV) | Desvío estándar |
|---------------------------------|-------------|-----------------|
| | 0.42 | 0.04 |
| | 0.24 | 0.01 |
| | 0.26 | 0.08 |
| Promedio | 0.31 | 0.04 |
| Desvío estándar promedio | | 0.08 |
| ϵ | | 0.12 |

Para una relación de caudales de reactivos estequiométrica de CH_4 : SO_2 : O_2 de 1:1:1, empleando un aumento lineal de temperatura y sin pre-tratamiento de la superficie del sustrato obtiene producción de CO_2 desde los 298 K de temperatura, y una energía de activación para la oxidación del metano de -0.31 ± 0.04 eV.

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE CO₂ POR OXIDACIÓN DE CH₄ SOBRE Cr₂O₃/Al₂O₃: CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN GLOBAL:

-Tabla 30: Energías de activación de la formación de CO₂ según el tipo de experiencia y sus condiciones experimentales.-

| Reacción | Relación de caudales | Sustrato limpio | Masa de catalizador (g) | Aumento lineal de temperatura | Aumento escalonado de temperatura | Intervalo de temperatura (K) | Energía de Activación (eV) | Observaciones |
|--|----------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|---|
| CH ₄ + SO ₂ | 2:1 | - | 0 | - | Sí | 296 - 1273 | 1.26 ± 0.17 | |
| | 2:1 | No | 0.100 | - | Sí | 302 - 1273 | 0.18 ± 0.02 | |
| | 2:1 | Sí | 0.100 | Sí | - | 296 - 973 | 0.46 ± 0.04 | |
| | 1:1 | No | 0.020 | - | Sí | 298 - 383 | 0.31 ± 0.02 | |
| CH ₄ + O ₂ | 2:1 | - | 0 | Sí | - | 296 - 1273 | - | No se detecta producción de CO ₂ |
| | 2:1 | Sí | 0.100 | - | Sí | 298 - 623 | 0.69 ± 0.08 | |
| | 2:1 | Sí | 1.000 | - | Sí | 298 - 623 | 0.62 ± 0.07 | |
| CH ₄ + SO ₂ + O ₂ | 1:1:1 | - | - | - | Sí | 298 - 623 | 1.01 ± 0.02 | 1:1:1 |
| | 1:1:1 | No | 0.100 | - | Sí | 298 - 623 | 0.55 ± 0.08 | 1:1:1 |
| | 1:1:1 | Sí | 0.100 | - | Sí | 298 - 623 | 0.31± 0.04 | 1:1:1 |
| CH ₄ | 1 | Sí | 0.025 | Sí | - | 296 - 1273 | - | No se detecta producción de CO ₂ |

■ Conclusiones:

- Trabajando con la reacción de oxidación de CH_4 con SO_2 en condiciones estequiométricas y en fase gaseosa (ausencia de catalizador), la energía de activación es de -1.26 ± 0.17 eV. En presencia del mismo y sin limpieza previa, este valor es de -0.18 ± 0.02 eV, con una diferencia de 1.08 eV. Por lo tanto, el proceso es más estable en el segundo caso. Para las mismas condiciones pero empleando un sustrato catalítico previamente limpio con N_2 (para desorber de la muestra todos los gases presentes en el medio de trabajo), la energía de activación es de -0.46 ± 0.04 eV, por lo que es 0.28 eV menos estable que si se empleara un sustrato previamente tratado con N_2 .
- La reacción es de oxidación de CH_4 con O_2 en fase gaseosa y en condiciones estequiométricas no produce CO_2 en el intervalo de temperatura entre 298 y 1273 K, lo que está en acuerdo con la bibliografía de referencia, ya que este proceso de combustión y en estas condiciones sólo ocurre por encima de los 2273 K de temperatura.
- La misma reacción de oxidación de CH_4 con O_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y en condiciones estequiométricas, tiene una energía de activación de -0.69 ± 0.08 eV. Se trabajó con mayor masa de catalizador con la finalidad de estudiar variaciones en este valor en función de la cantidad de sustrato empleado. La diferencia encontrada al emplear un masa de 1.000 g es menor, de -0.62 ± 0.07 .
- Para la reacción global de reducción de SO_2 con CH_4 en presencia de O_2 en fase gaseosa, la energía de activación es de -1.01 ± 0.02 eV. Para la misma reacción sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y sin limpiar con N_2 , esta energía es de -0.55 ± 0.08 eV, 0.46 eV menor que en ausencia del sustrato. Si se lleva a cabo la limpieza previa, esta energía disminuye a -0.31 ± 0.04 eV.
- Las energías de activación para la oxidación de CH_4 con SO_2 sobre el sustrato es mayor si se limpia la superficie con N_2 . Sin embargo, para la oxidación de CH_4 con O_2 y la oxidación de CH_4 con O_2 y SO_2 sobre el mismo, estas energías son menores al realizar la limpieza. Esto puede deberse a la presencia de O_2 en el proceso oxidativo del metano.

CAPÍTULO 6

CÁLCULOS Y RESULTADOS TEÓRICOS

INTRODUCCIÓN

La superficie $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ ha sido investigada experimentalmente con diferentes técnicas, como la difracción de electrones de baja energía (LEED) y la microscopía de efecto túnel (STM) [2-5]. La superficie es de Cromo, la cual sufre profundas relajaciones verticales de las capas externas sin deformaciones laterales.

Se han utilizado diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ [37-43]. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a fuertes relajaciones verticales. En este artículo se toma en cuenta los fuertes efectos electrónicos de la correlación descrita por un tipo de Hubbard en el lugar de la repulsión de Coulomb, donde se excluye en la descripción funcional de la densidad [8]. La inclusión de los principios básicos se enfocan en la fundamental importancia de la descripción de la adsorción de SO_2 en la $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ de la superficie. A nuestro conocimiento, esta es la primera investigación teórica de la quimisorción de SO_2 sobre la superficie $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$.

La metodología de trabajo, se presenta en la siguiente sección. A continuación se informan y discuten los resultados teóricos en comparación con los experimentales y, finalmente, se exponen las conclusiones.

Mediante cálculos teóricos se llevó a cabo el estudio de las estructuras moleculares, las geometrías y las fuerzas que interactúan en las reacciones de adsorción y de oxidación de CH_4 , en ausencia y presencia de SO_2 y O_2 sobre la superficie de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$, mediante cálculos computacionales basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT).

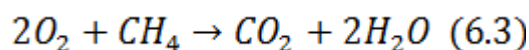
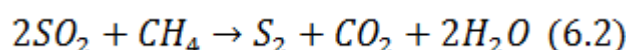
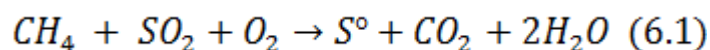
Se pretende hallar los sitios más aptos para llevar a cabo la adsorción de cada una de las moléculas mencionadas. Sabiendo que la configuración del óxido de cromo es octaédrica y que los óxidos de metales de transición tienen orbitales d incompletos, la gran diferencia de energía entre los distintos subniveles d hace que los electrones del cromo permanezcan en su nivel más bajo dejando dos subniveles d, de mayor energía, libres para interactuar con otras sustancias. Por lo tanto, la retención de SO₂ en la superficie de Cr₂O₃ es un proceso de adsorción química que implica la formación de especies sulfito en su superficie. Estos resultados fueron predichos dentro del método de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), obteniéndose las energías de adsorción para cada configuración estable.

Luego de obtener resultados, la información experimental se combinó con cálculos teóricos.

Se han utilizado diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie α-Cr₂O₃(0001). Hay un acuerdo general entre las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a fuertes relajaciones verticales.

En este artículo se toma en cuenta los fuertes efectos electrónicos de la correlación descrita por un tipo de Hubbard en el lugar de la repulsión de Coulomb, donde se excluye en la descripción funcional de la densidad.

Reacciones principales:



La primera reacción corresponde a la reducción del SO₂ con la oxidación simultánea del CH₄ en presencia de oxígeno molecular, la segunda representa la misma reacción pero sin este último gas, y la tercera es la típica reacción de combustión completa. La gran importancia del catalizador radica en una gran disminución de la energía de activación de cada una de las reacciones anteriormente mencionadas, lo cual se comprobó mediante una serie de experiencias de laboratorio comparadas con los resultados obtenidos por DFT.

METODOLOGÍA: DETALLES COMPUTACIONALES:

El programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package) es un código que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos. Los trabajos de cálculo realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [1].

Mediante el código VASP, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr_2O_3 en dirección (0001), luego se llevó a cabo el corte y optimización del sistema, con la finalidad de generar una superficie estable. Sobre esta superficie se logró la interacción de los sustratos en estudio. La elección de la cara (0001) radica en el hecho de que Cr_2O_3 en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973 K¹⁸. Luego, se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas de SO_2 , CH_4 y O_2 sobre el sustrato de Cr_2O_3 (0001).

-Tabla 18: Variación de los espaciamientos entre capas atómicas del sustrato α - Cr_2O_3 (0001) luego de realizar el corte y optimización de la superficie. Los espaciamientos iniciales son: Cr-O=0.94, Cr-Cr=0.38 Å. Se comparan los resultados obtenidos mediante los métodos DFT LSDA y GGA.-

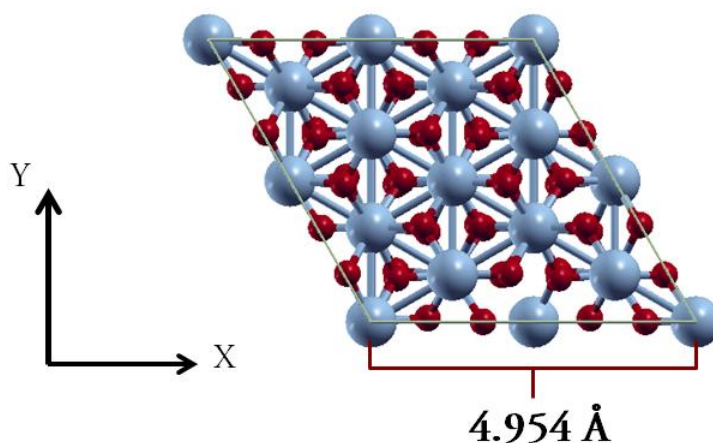
| Espacio entre capas | DFT+U LSDA | GGA |
|---------------------|------------|-----|
| Cr(1)-O(2) | -61 | -53 |
| O(2)-Cr(3) | +6 | 14 |
| Cr(3)-Cr(4) | -44 | -70 |
| Cr(4)-O(5) | +9 | +12 |
| O(5)-Cr(6) | -2 | +12 |
| Cr(6)-Cr(7) | +7 | -56 |
| Cr(7)-O(8) | -2 | +10 |
| O(8)-Cr(9) | +1 | -5 |
| Cr(9)-Cr(10) | -3 | -5 |

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

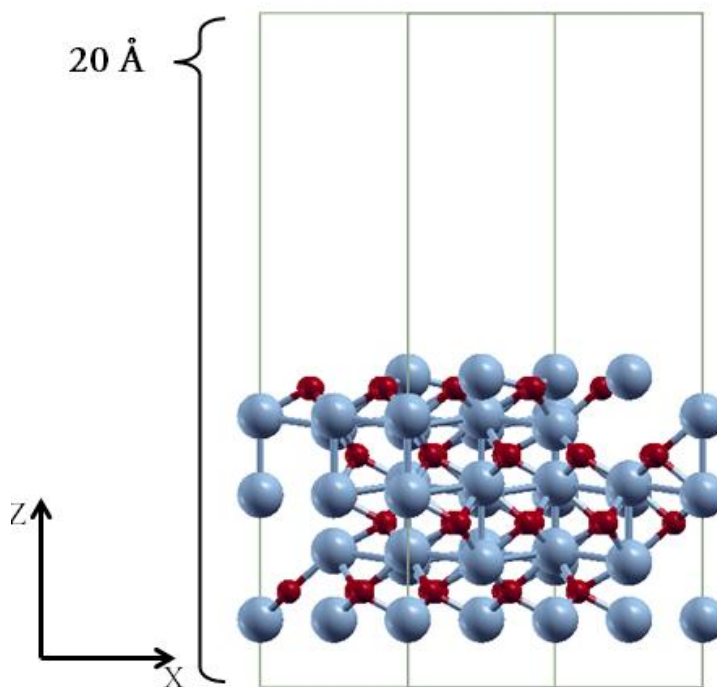
¹⁸ Resultados basados en estudios XRD, para 10 muestras de una masa de Cr_2O_3 de 0,100g, luego de haber sido sometidas a una temperatura de 973 K durante 12 horas.

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. Sin embargo, de aquí en más se denomina capa a cada una de las compuestas por un sólo tipo de átomo.



- Figura 103: Plano X-Y de la supercelda, cara (0001) del Cr_2O_3 , donde se estudia la adsorción de los gases reactivos y productos.-



- Figura 104: Plano X-Z de la supercelda del Cr_2O_3 (0001).

Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de (3x3x1), y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica destinada a la optimización de las moléculas aisladas.

La energía de adsorción de cada molécula de adsorbato se calcula como:

$$E_a = E(\text{Adsorbato}/\text{Cr}_2\text{O}_3) - E(\text{Adsorbato}) - E(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de la molécula de adsorbato relajada y ligada a la superficie limpia. El segundo término es la energía de la molécula de adsorbato optimizada en fase gaseosa (aislada) y el tercer término es la energía de la superficie optimizada. Con esta definición, se tiene que los valores negativos de E_a obtenidos son para las configuraciones estables.

En un comienzo se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada, con el fin de luego emplear estos resultados en los trabajos de cálculo siguientes, llamados “sistemas simples”:

- S sobre Cr_2O_3 (0001),
- SO_2 sobre Cr_2O_3 (0001),
- CH_4 sobre Cr_2O_3 (0001),
- O_2 sobre Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo.

Sobre los resultados correspondientes a las geometrías más estables, se adsorbieron moléculas de las mismas especies. Son los llamados “sistemas compuestos”:

- SO_2 sobre O_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo,
- CH_4 sobre O_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001), en estado molecular y disociativo,
- O_2 en estado molecular y disociativo sobre SO_2 , adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001).

En una primera etapa, los trabajos fueron realizados mediante pseudopotenciales basados en la Aproximación de Densidad Local (LDA). Luego, con la finalidad de lograr una mayor precisión, se emplearon pseudopotenciales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

CORRELACIÓN ENTRE RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

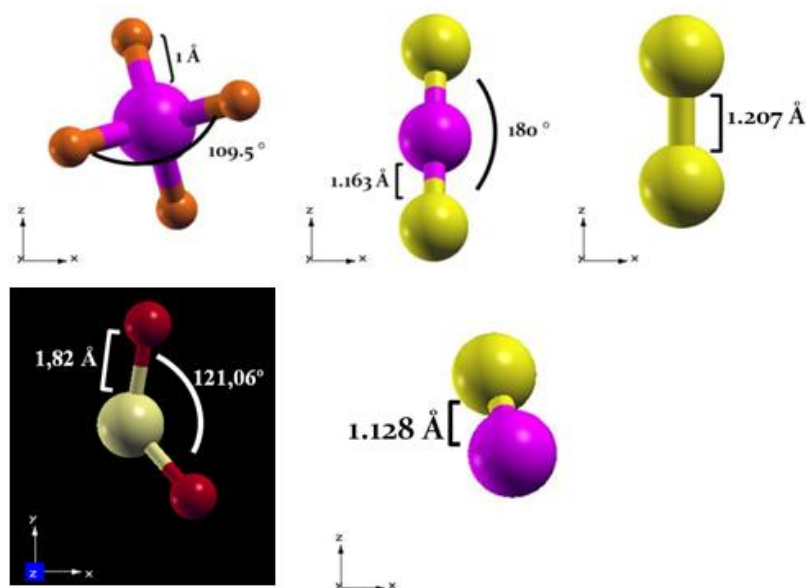
En base a los resultados obtenidos por Difracción Rayos X sobre las muestras de Cr_2O_3 empleadas en el trabajo experimental, un porcentaje mayor al 70% de las mismas tiene estructura cristalina cuya cara más estable es la (0001). Esto justifica el análisis teórico de esta geometría para su comparación con los datos experimentales.

RESULTADOS:

Se pretende hallar la configuración de adsorción más estable para cada sistema. Los valores de energía presentados son negativos debido a que, en cada caso, se logró una adsorción estable. Eso significa que, para lograr que cada molécula adsorbida se desprenda del sustrato, es necesario suministrar ese valor de energía.

Optimización de geometrías de especies aisladas en fase gaseosa

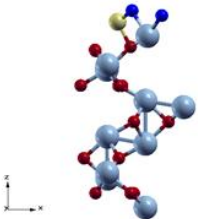
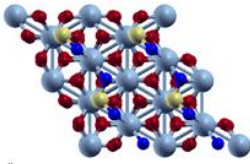
Luego de optimizar la superficie limpia, se llevó a cabo la optimización de cada una de las especies reactivas y de los productos en estudio, cuyos resultados fueron comparados con la bibliografía de referencia [2].

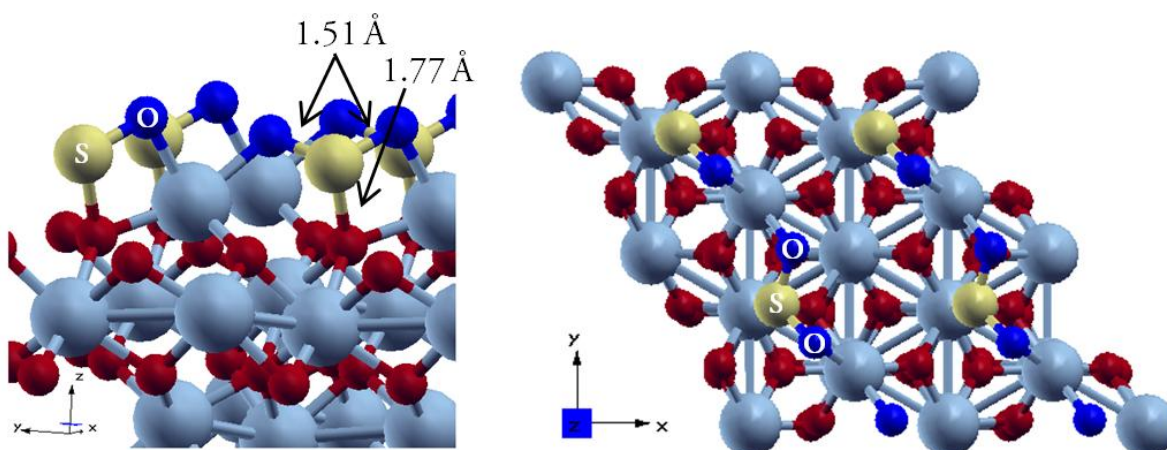


- *Figura 105: Estructura optimizada de las moléculas reactivas empleadas en el estudio teórico. De izquierda a derecha, de arriba abajo: metano, dióxido de azufre, dióxido de carbono, oxígeno, monóxido de carbono.-*

Sistemas simples: adsorbato sobre sustrato

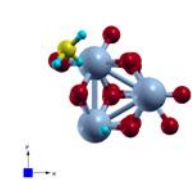
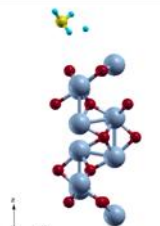
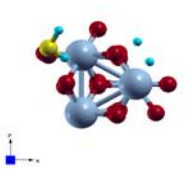
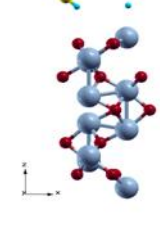
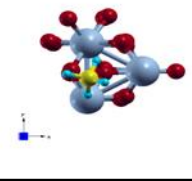
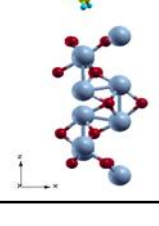
- ***S sobre Cr_2O_3 (0001)***: se adsorbió un átomo de azufre sobre la superficie en 5 sitios: Sobre un átomo de cromo de la primera capa, obteniéndose una energía de adsorción de -0.594 eV, sobre un cromo de la tercera capa, y sobre el oxígeno de la segunda, la cuarta y la quinta capa.
- ***SO₂ sobre Cr_2O_3 (0001)***: luego de generar la superficie limpia y la optimización de cada molécula aislada, se procedió a adsorber una molécula de SO₂ sobre la misma, en diferentes posiciones y geometrías. En estudios previos [36] se encontró la geometría más estable, en base al método de pseudopotenciales LDA. Los resultados finales son los siguientes:

| Eads (eV) | Geometría | | D S-O _{ads} (Å) | D S-Cr (Å) |
|-----------|--|---|--------------------------|------------|
| | X-Y | X-Z | | |
| -3.09 |  |  | 1.51 | 1.77 |

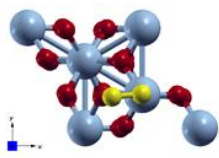
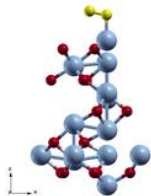
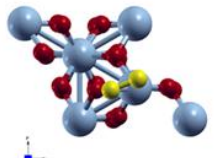
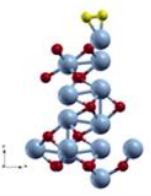


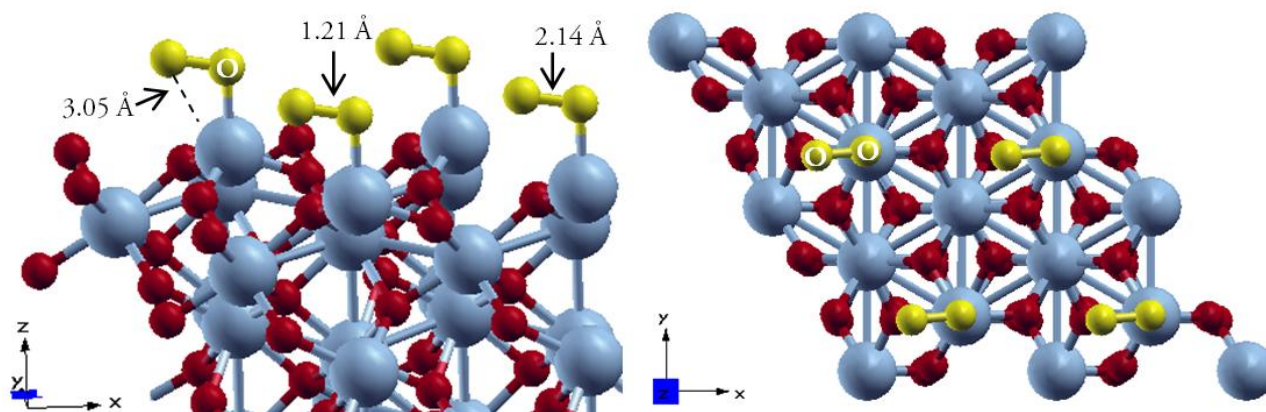
- *Figura 106: Estructura optimizada más estable del SO₂ adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001).-*

- *CO sobre Cr_2O_3 (0001)*: se procedió a adsorber una molécula de CO, obteniéndose un energía de adsorción de -2.33 eV.
- *CO_2 sobre Cr_2O_3 (0001)*: luego se adsorbió una molécula de CO_2 en diferentes posiciones y geometrías. Se obtuvo un sistema más inestable que para el CO sobre la misma superficie, de -0.81 eV.
- *CH_4 sobre Cr_2O_3 (0001)*: se procedió a adsorber una molécula de CH_4 sobre dicha superficie, en diferentes posiciones y geometrías. Los resultados finales más estables hallados, no demuestran una adsorción del adsorbato sobre la superficie en estudio en estado molecular.

| Eads (eV) | Geometría | | D C-Cr _{sup} (Å) | D H ₁ -Cr _{sup} (Å) | D H ₂ -Cr _{sup} (Å) |
|-----------|---|---|---------------------------|---|---|
| | Plano X-Y | Plano X-Z | | | |
| -0.0159 |  |  | 5.255 | 5.836 | 5.438 |
| -0.0138 |  |  | 5.235 | 5.532 | 4.155 |
| -0.014 |  |  | 3.783 | 4.752 | 4.124 |

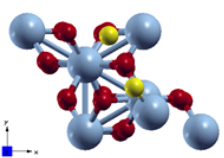
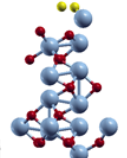
- *O_2 molecular sobre Cr_2O_3 (0001)*: se procedió a estudiar la adsorción de una molécula de O_2 sobre el óxido, con la finalidad de determinar los sitios activos de la superficie y de estudiar la posibilidad de que queden átomos de oxígeno adsorbidos y dispuestos a oxidar el metano. Los resultados más estables obtenidos son los siguientes:

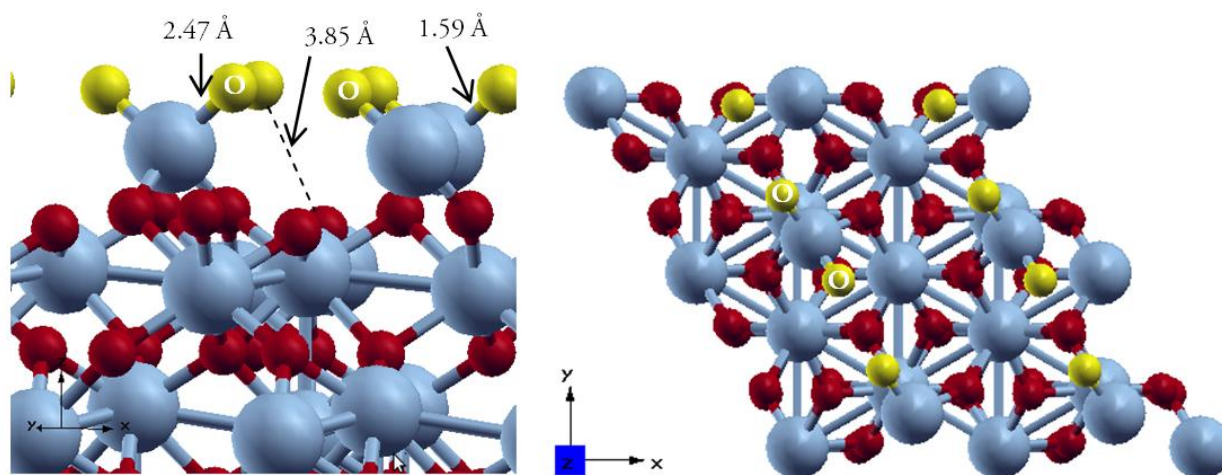
| Eads (eV) | Geometría | | D O ₁ -O ₂ (Å) | D O ₁ -Cr ₃ (Å) | D O ₂ -Cr ₁ (Å) |
|-----------|---|---|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | X-Y | X-Z | | | |
| -0.478 |  |  | 1.214 | 3.054 | 2.136 |
| -0.446 |  |  | 1.344 | 2.002 | 1.993 |



- *Figura 107: Estructura optimizada más estable del O₂ en estado molecular adsorbido en la superficie Cr₂O₃ (0001).*

- **O₂ disociativo sobre Cr₂O₃ (0001):** en este sistema, se dispuso una molécula de O₂ sobre la superficie en estudio pero en estado disociativo. De este modo se estudia la estabilidad de la molécula de adsorbato mientras que se sigue investigando los mismos sitios activos, junto con la posible disponibilidad de los átomos de oxígeno para convertir el metano en CO₂.

| Eads (eV) | Geometría | | D O ₁ -O ₂ (Å) | D O ₂ -Cr ₁ (Å) | D O ₂ -Cr ₃ (Å) |
|-----------|---|---|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | X-Y | X-Z | | | |
| -0.474 |  |  | 2.466 | 1.585 | 3.85 |



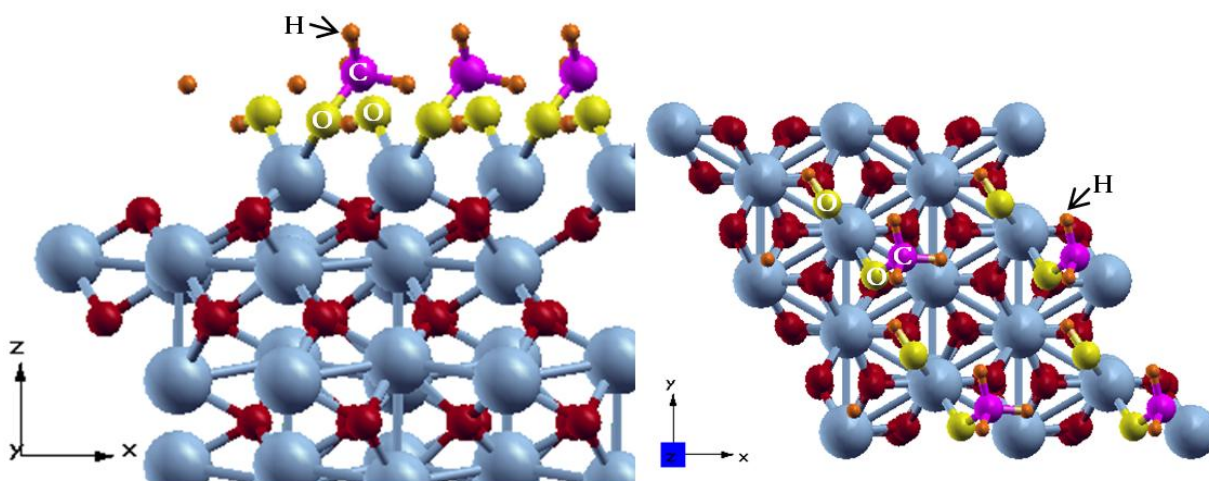
- Figura 108: Estructura optimizada más estable del O₂ en estado disociativo adsorbido en la superficie Cr₂O₃ (0001).-

Sistemas complejos: adsorción de una especie sobre otra especie adsorbida previamente sobre sustrato

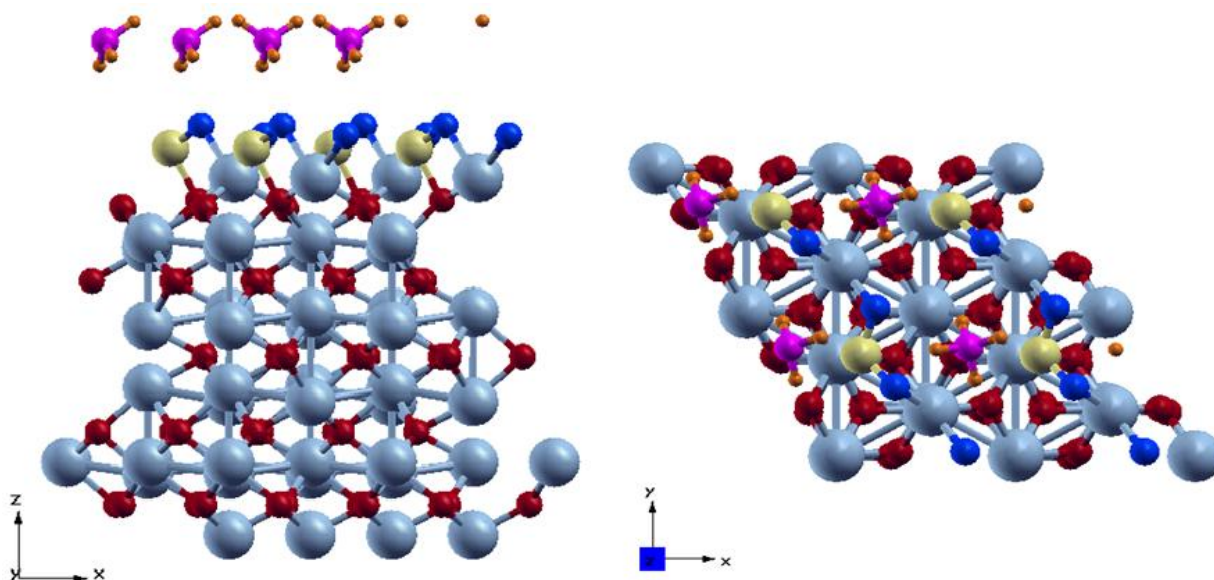
Luego de obtener las geometrías más estables para la adsorción de una molécula sobre la superficie catalítica, se procede a estudiar la adsorción de una de las especies en presencia de otra adsorbida previamente en el Cr₂O₃ (0001).

Con este trabajo, se estudia la interacción entre especies gaseosas en superficie, obteniéndose las energías de adsorción de las configuraciones más estables, junto con las longitudes de enlace, la variación de los ángulos formados entre los átomos de dichas especies, y los nuevos compuestos obtenidos luego de concluir las interacciones catalíticas.

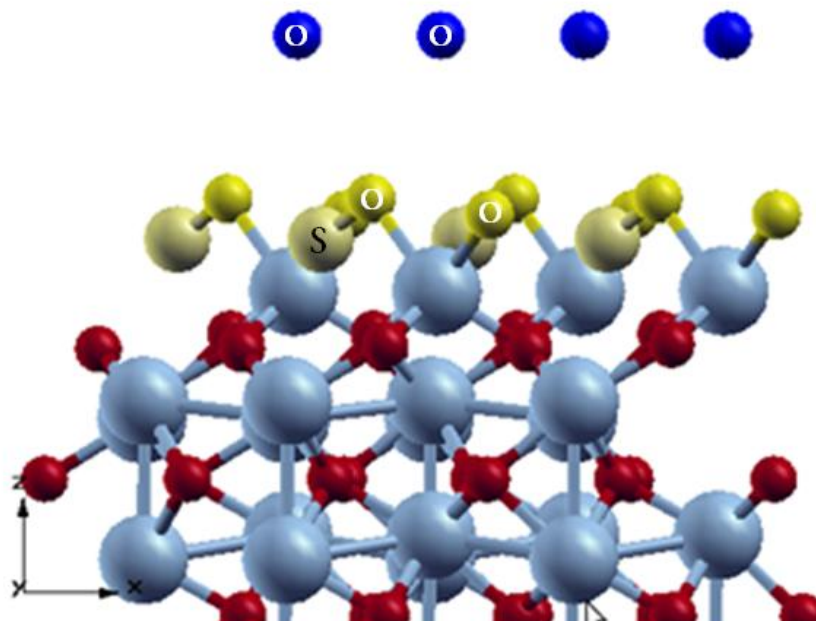
- *CH₄ sobre O₂ molecular adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se estudió la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de O₂ en estado molecular, sobre la superficie. No se encontró un resultado de geometría estable, por lo que el metano no se adsorbe sobre la molécula de O₂ en Cr₂O₃ (0001) si se encuentra en estado molecular.
- *CH₄ sobre O₂ disociativo adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de CH₄ sobre una molécula de O₂ adsorbida previamente en estado disociativo, sobre el sustrato en estudio. Para este estudio se empleó, como en el caso anterior, la geometría más estable del sistema simple O₂ disociativo sobre Cr₂O₃ (0001). Se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies HO en superficie con una energía de -1.79 eV:



- *Figura 109: Estructura optimizada más estable del CH₄ en estado molecular oxidado por el O₂ adsorbido en la superficie Cr₂O₃ (0001).*
- *CH₄ sobre SO₂ molecular adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se obtuvo una energía de adsorción de -0.28 eV para la configuración más estable, por lo que se verifica que no hay adsorción ni molecular ni disociativa del metano sobre el óxido de azufre.

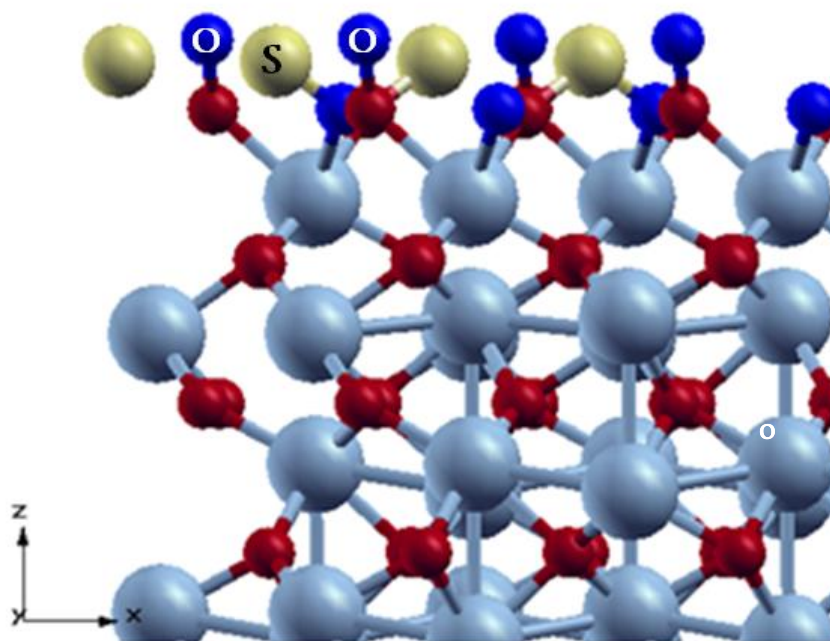


- *Figura 110: Estructura optimizada más estable del CH_4 en estado molecular sobre el SO_2 adsorbido en la superficie Cr_2O_3 (0001).-*
- *O_2 molecular sobre SO_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001):* se obtuvo una energía de adsorción de -1.00 eV para la configuración más estable. Se obtuvo una geometría conformada por la especie SO_4 en superficie.



- *Figura 111: Estructura optimizada del O_2 molecular sobre SO_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001).-*

- *O_2 disociativo sobre SO_2 adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001):* se obtuvo una energía de adsorción de -0.13 eV, donde no se encontró una configuración estable en la cual el O_2 en estado disociativo reaccione con el SO_2 adsorbido previamente sobre la superficie del sustrato.
- *SO_2 sobre O_2 molecular adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001):* se obtuvo una energía de adsorción de -2.87 eV, en la cual se observa la desorción del átomo de azufre en fase gaseosa y la formación de la molécula de O_2 en estado disociativo co-adsorbida junto con otra molécula de O_2 en estado molecular.



- *Figura 112: Estructura optimizada del SO_2 sobre O_2 molecular adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001).-*

- *SO_2 sobre O_2 disociativo adsorbido previamente en Cr_2O_3 (0001):* se obtuvo una energía de adsorción de -3.70 eV para la configuración más estable, para la cual se observó una especie SO_3 en fase gaseosa y un átomo de O adsorbido.

-Tabla 31: Energías de adsorción de los gases reactivos estudiados sobre la superficie de Cr₂O₃ (0001).-

| Sistemas simples sobre Cr₂O₃ (0001) | |
|--|-----------------------------------|
| Especies en superficie | Energía de activación (eV) |
| S | -0.59 |
| SO ₂ | -3.09 |
| CO | -2.33 |
| CO ₂ | -0.81 |
| CH ₄ | -0.01 |
| O ₂ molecular | -0.45 |
| O ₂ disociativo | -0.47 |
| Sistemas complejos sobre Cr₂O₃ (0001) | |
| Especies en superficie | Energía de activación (eV) |
| CH ₄ sobre O ₂ molecular adsorbido previamente | -0.37 |
| CH ₄ sobre O ₂ disociativo adsorbido previamente | -1.79 |
| CH ₄ sobre SO ₂ adsorbido previamente | -0.28 |
| O ₂ molecular sobre SO ₂ adsorbido previamente | -1.00 |
| O ₂ disociativo sobre SO ₂ adsorbido previamente | -0.13 |
| SO ₂ sobre O ₂ molecular adsorbido previamente | -2.87 |
| SO ₂ sobre O ₂ disociativo adsorbido previamente | -3.70 |

ENERGÍA VS DISTANCIA VERTICAL RELATIVA:

Se llevó a cabo el estudio de la energía relativa del SO_2 a la superficie del Cr_2O_3 (0001) calculada en función de la distancia de la molécula. No muestra evidencia de una barrera de energía para la adsorción.

Con una energía de activación nula para la adsorción de SO_2 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 Cr_2O_3 policristalino después de la adsorción de SO_2 .

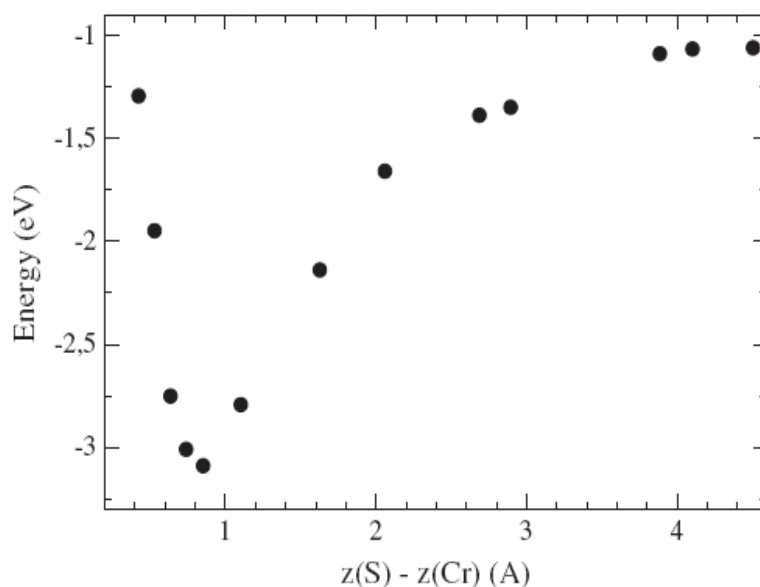


Figura III: Energía de adsorción teórica de SO_2 sobre Cr_2O_3 respecto de la distancia a la superficie.-

- Se verifica, mediante cálculos DFT, la disminución de la energía potencial de interacción entre un átomo de azufre y la superficie de Cr_2O_3 (0001) a medida que la distancia entre ambos se reduce.
- Para una distancia menor de 0.9 \AA , la energía aumenta bruscamente, debido a las energías repulsivas entre el sustrato y adsorbato.

CONCLUSIONES

Los estudios experimentales realizados en esta Tesis permiten las siguientes conclusiones:

- Mediante los estudios BET se observa que la superficie específica del óxido de cromo se reduce significativamente cuando se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición.
- El análisis por AAS de los óxidos preparados indican que el porcentaje de metal obtenido en el óxido es aproximadamente del 10%.
- El análisis por XRD indicó que, a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento, aumenta el porcentaje de cristalinidad para todos los óxidos.
- El análisis XPS demostró que existe un incremento en la energía de enlace para el O1s y para el Cr2p del óxido a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Esto indica que es probable que haya dos especies, Cr_2O_3 y CrO_3 , en diferentes proporciones a medida que se incrementa la temperatura.
- La retención de SO_2 sobre la superficie del Cr_2O_3 es un proceso de quimisorción con formación de especies sulfito superficiales sobre sitios básicos. Además va acompañado de un proceso de óxido-reducción del ión metálico. El hecho de que la cantidad de SO_2 adsorbido es función de la temperatura en todas las experiencias apoya este mecanismo.
- Los óxidos de metales de transición soportados en alúmina que han sido estudiados en este trabajo disminuyeron su capacidad para retener gases a medida que la temperatura se incrementa entre 873 K y 1173 K y aumenta el tiempo de tratamiento, dado que disminuye su superficie específica y existe reducción en el tamaño de poros por cristalización, lo que disminuyó la capacidad de adsorción de los óxidos por fisisorción.
- Se observa que el estudio de la retención de SO_2 a una temperatura más alta, 1173 K permite observar la formación de las especies sulfito sobre los centros básicos más fuertes, con el mismo orden para densidad de centros básicos superficiales encontrado a 873 K, aunque la disminución en capacidad de retención es más apreciable para los óxidos de cromo y de manganeso.
- La eficiencia de adsorción del catalizador al SO_2 es cercana al 100%, desde temperatura ambiente hasta los 1023 K.
- La superficie catalítica adsorbe mayor cantidad de SO_2 cuanto mayor es su masa, por lo tanto, la eficiencia de la retención en la readsorción depende de la misma, disminuyendo un 20% cuando la masa disminuye un 50%.

- El catalizador se puede regenerar hasta dos veces sin pérdida de eficiencia. Para una tercera adsorción, su eficiencia disminuye a un 75%, para ciclos de 24hs y con una masa de 0.075 g.
- La limpieza con N_2 es más eficiente que con aire, lo que se verifica con el hecho de que se obtiene mayor eficiencia en las readsorciones.
- El pasaje de O_2 previo a las experiencias de retención disminuye significativamente la adsorción de SO_2 .
- El O_2 compite por los sitios activos de la superficie catalítica, disponibles para reducir el SO_2 .
- Entre los 298 y 363 K de temperatura, se obtiene la energía necesaria para oxidar el CH_4 con los átomos de oxígeno del SO_2 y formar CO_2 . Su concentración aumenta hasta un valor superior a 200 ppm y hasta los 1073 K. La concentración de CO_2 aumenta con la temperatura y se estabiliza a valores crecientes. Por lo tanto, la reducción del SO_2 en presencia CH_4 y/o en presencia de O_2 llega a su máxima eficiencia hasta una temperatura máxima es 1073 K. Luego de ese valor, la disminución de adsorción de SO_2 es significativa.
- Para la reacción de reducción de SO_2 en presencia de CH_4 sobre el catalizador, se detecta una tendencia a aumentar el CO_2 producido en el intervalo de temperatura de 323-473 K. Luego de los 333 K estas temperaturas, dicha concentración parece alcanzar un valor relativamente estable.
- Otro factor que influye en la formación de CO_2 y de los subproductos de reacción es la adsorción del SO_2 sobre el sustrato catalítico. El Cr_2O_3 es el catalizador más eficiente en la adsorción de SO_2 , por lo que puede haber un porcentaje del mismo que es adsorbido formando SO_3^{-2} . 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_2 . Por lo tanto, puede haber una notable disminución de la concentración de este reactivo disponible para oxidar al metano.
- Por encima de los 1023 K, el SO_2 comienza a desorberse, habiendo más disponibilidad del mismo para oxidar al metano. Su desorción es total al llegar a los 1273 K. Puede ser motivo por el cual sigue habiendo CO_2 a esta temperatura.
- La molécula de SO_2 tiene un volumen de $2,380 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ y la de CO_2 , $1,636 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$, y el volumen promedio de los poros del Cr_2O_3 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.
- Se observa que la energía de activación para la formación de CO_2 durante la oxidación de CH_4 con SO_2 en fase gaseosa es de $1.26 \pm 0.17 \text{ eV}$ y sobre el catalizador previamente desorbido con N_2 , de 0.46 ± 0.04 , lo que significa que en el segundo caso es necesario proveer al sistema una cantidad de energía menor para que se lleve a cabo la reacción. Sin embargo, si se realiza la misma experiencia sobre el sustrato sin "limpiar"

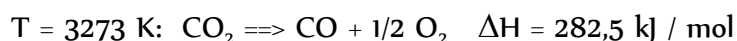
previamente con nitrógeno gaseoso, la energía de activación para la reacción es menor, de 0.18 ± 0.02 eV. De esto se deduce que la energía de activación necesaria para llevar a cabo la reacción en estudio es menor si el sustrato catalítico se encuentra sin limpiar, junto con otros gases previamente adsorbidos, diferentes a los reactivos suministrados para este fin.

- La energía de activación para la misma reacción y sobre la misma superficie, pero con una relación no estequiométrica de caudales de gases reactivos (1:1), es de 0.31 ± 0.02 eV.

- Para todos los grupos de experiencias en los que se mantiene una relación de caudales determinado, se han variado las cantidades de dichos caudales sin cambiar esta relación, obteniéndose resultados altamente reproducibles.

- Al comenzar con la presente serie de experiencias, se había tomado como hipótesis que los gases reactivos, CH_4 y SO_2 , reaccionarían a partir de una temperatura determinada formando CO_2 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_2 atmosférico oxidaría al CH_4 formando CO_2 , y una vez agotado este primer gas reactivo, la concentración de CO_2 también llegaría a ser nula. Debido a que los caudales de los gases que ingresan a la columna arrastran con el O_2 atmosférico que hay en el medio, fue necesario suministrarlo a través de un tubo de gas.

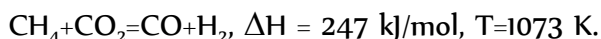
- Por el contrario al comportamiento esperado, y según la bibliografía consultada, el CO_2 comienza su desintegración en fase gaseosa mediante la reducción o pérdida de un átomo de oxígeno a los 3273 K de temperatura, mediante la siguiente reacción:



- La reducción del dióxido de carbono a monóxido necesita un aporte de energía en torno a los 300 kJ/mol y temperaturas elevadas. Además, los productos tienden a recombinarse en el caso de no realizarse una separación inmediata. Por lo tanto, no hay riesgos de formación y desorción de CO sobre el sustrato.

- Luego de analizar los datos obtenidos, se entiende que a una temperatura determinada, la cual ronda entre los 298 y 308 K, el aporte de energía es el necesario para oxidar el CH_4 con los átomos de oxígeno del SO_2 y formar CO_2 . 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.

- Durante el transcurso del proceso de reducción del metano y la simultánea producción de CO_2 , ocurren reacciones intermedias tales como la formación de monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso a partir del gas producto y del metano. En fase gaseosa, se requiere de un aporte de energía de 247 kJ/mol:



- Puede que por este tipo de reacciones la concentración de CO_2 disminuye alrededor de los 1023 K de temperatura, ya que el reactivo empleado para producir este gas, también compete como reactivo para la producción de CO.
- Se sabe por estudios previos realizados por esta misma línea de investigación, que luego de esta temperatura, un porcentaje de SO_2 comienza a desorberse, habiendo más disponibilidad de los átomos de O del mismo para oxidar al metano. Su desorción es total al llegar a los 1273 K, y puede que este sea uno de los motivos por el cual sigue habiendo producción de CO_2 a esta temperatura.
- Por lo tanto, si tanto los gases reactivos como el producto, son estables a 1273 K, y a su vez los primeros están disponibles para llevar a cabo la reacción principal en estudio (oxidación del CH_4 con SO_2 para formar CO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), 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 3273 K el CO_2 se reduce a CO e $\frac{1}{2} \text{O}_2$.

Las investigaciones teóricas realizadas en esta tesis permiten las siguientes conclusiones:

- Para los sistemas simples:
 - a) La energía de adsorción para un átomo de S sobre el sustrato es de -0.59 eV.
 - b) El SO_2 se adsorbe sobre la superficie Cr_2O_3 (0001), con una energía de -3.09 eV para la configuración más estable. En la misma, se forman especies sulfito que involucran a los átomos de oxígeno de la superficie.
 - c) El CH_4 no se adsorbe en forma estable sobre la superficie en estudio, ni en estado molecular ni en disociativo. El hecho de que el metano no se disocie sobre la superficie en estudio para formar CO_2 se verifica además mediante resultados experimentales, ya que no se detecta presencia del gas producto si se hace pasar únicamente metano en el equipo experimental.
 - d) El O_2 se adsorbe sobre el Cr_2O_3 tanto en estado molecular como en estado disociativo. para el primer caso, la energía de adsorción para la configuración más estable es de -0.45 eV, y para el segundo caso, es de -0.47 eV. Ambas configuraciones son técnicamente igual de estables.
 - e) El CO se adsorbe sobre la superficie con una energía de -2.33 eV.

- f) Hay CO_2 que se adsorbe en el sustrato, lo cual es avalado por los resultados experimentales y por los cálculos teóricos que presentan una energía de adsorción de -0.81 eV tanto para el SO_2 como para el CO_2 .

Para los sistemas complejos:

- a) No se hallaron resultados de geometrías estables para la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de O_2 en estado molecular.
- b) Para la adsorción de una molécula de metano sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de O_2 en estado disociativo, se hallaron varias configuraciones estables. El valor de mayor energía de adsorción es de -1.79 eV.
- c) Para el sistema CH_4 sobre la geometría más estable para la adsorción de SO_2 , se observa una energía de adsorción de -0.28 eV.
- d) La energía obtenida para el O_2 molecular sobre SO_2 adsorbido previamente es de -1.00 eV, y para el O_2 disociativo sobre SO_2 adsorbido previamente es de -0.13 eV.
- e) La configuración más estable obtenida para el SO_2 sobre O_2 molecular adsorbido previamente tiene una energía de -2.87 eV, y para el SO_2 sobre O_2 disociativo adsorbido previamente es de -3.70 eV.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. “*Manual VASP*”, Vienna, Austria (2009).
- [2]. Wyckoff, “*Crystal Structures*”, Vols. 1-4. Wiley, N. York, EUA (1963).
- [3]. Arias, J. M.; Paterina, E.; Barragan D., “*Adsorción física sobre sólidos: aspectos termodinámicos*”. Quím. Nova., Vol.32, n.5, pág. 1350-1355 (2009).
- [4]. K.S.W. Sign, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, “*Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report)*”, Pure Appl. Chem. 57, 603 (1985).
- [5]. W. Pauli, “*Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons Zeitschrift für Physik*”, 43, 601-623 (1927).
- [6]. M. Born; J. R. Oppenheimer, “*On the Quantum Theory of Molecules*”, Annalen der Physik, Vol. 389, Issue 20, pág. 457–484, Weinheim, Alemania (1927).
- [7]. Colaboradores de Wikipedia. “*Walter Kohn*”. Wikipedia (2015). Disponible en <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Walter_Kohn&oldid=85726807>.
- [8]. Galindo, A. y Pascual P.: *Mecánica cuántica*, Ed. Eudema, Barcelona, ISBN 84-7754-042-X (1989).
- [9]. P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10]. W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [11]. J. Blanco, A. Bahamonde, E. Alvarez, P. Avila, “*Advances in NOx/SOx. Reduction*”, ACS Symp. Vol. 42, 818-822 (1997).
- [12]. E. Seinfeld, “*Contaminación Atmosférica*”, Ed. McGraw-Hill, (1978).
- [13]. P. Forzatti, L. Lietti, “*Heterogeneous Chemistry Reviews*”, 3, 33-51 (1996).
- [14]. H. Bosh, F. Janssen, Catalysis Today (1996).
- [15]. T. Zhu, A. Dreher, M. Flytzani-Stephanopoulos, “*Applied catálisis environmental*”, Vol. 21, 103-120 (1999).
- [16]. M. J. Herrera Cabrera, “*Estudio desde primeros principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios*”, Universidad de La Laguna, Canarias, España (2003).

- [17]. Lide, David R., *"CRC Handbook of Chemistry and Physics (87th ed.)"*, Boca Raton, FL: CRC Press. ISBN 0-8493-0487-3 (2006).
- [18]. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, *"Vanadium Pentoxide, Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide"*, International Agency for Research on Cancer, Lyon, Francia, pág. 227–292, ISBN 92-832-1286-X (2006).
- [19]. J. P. Dhun et. al., *"Relaciones entre la estructura molecular y reactividad para la oxidación de SO₂ sobre catalizadores de óxidos metálicos soportados"*.
- [20]. J. A. Cowfer, G. H. Young, Oficina Española de Patentes y Marcas, *"Catalizador de cromo y procedimiento de oxidación catalítica"*, Dallas, EUA (2003).
- [21]. I. D. Coria, S. N. Hernández Guiance, D. Hamman, O. Caráttoli, *"Estudio de la reducción de SO₂ en presencia de CH₄ a altas temperaturas sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina"*, Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2012).
- [22]. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *"Chemistry of the Elements"*, (2nd ed.), Butterworth-Heinemann. ISBN 0-08-037941-9 (1997).
- [23]. H. Bosch, F. Janssen, *"Formation and control of nitrogen oxides"*, Catalysis Today, Vol. 2, Issue 4, 369-531 (1988).
- [24]. Colaboradores de Wikipedia. *"Níquel Raney"*. Wikipedia (2015). Disponible en:
- [25]. Org. Synth., *"Catalyst, Raney Nickel, W-2"*, Vol. 21, 15 (1941).
- [26]. Org. Synth., *"Catalyst, Raney Nickel, W-6"*, Vol. 29, 24 (1949).
- [27]. Colaboradores de Wikipedia. *"Aluminium oxide"*. Wikipedia (2015). Disponible en: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Aluminium_oxide&oldid=684225677
- [28]. R. R. Ridgwayb, A. Albert Kleinc, Wm. J. O'Learyd, *"The Preparation and Properties of So Called "Beta Alumina"*, The Electrochemical Society, Vol. 70, issue 1, 71-88 (1936).
- [29]. P. K. Trojan, *"Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones"*, 3ª Edición, Ed. McGraw Hill, U.S.A. (1993).
- [30]. P. W. Cooke, J. N. Haresnape, *"The effect of steam on some alumina transitions"*, Trans. Faraday Society, Vol. 43, 395-398 (1947).
- [31]. C. Harris, R. McLachlan, C. Colin. *"Micro reform – impacts on firms: aluminium case study. Melbourne: Industry Commission"* (1998).

- [32]. "Materiales industriales. Teoría y aplicaciones".
- [33]. I. D. Coria, S. Medina, I. Rodríguez Ramos, A. Guerrero Ruiz, "Estudio comparativo de la retención del SO_2 en diferentes óxidos de metales de transición soportados en alúmina", Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2003).
- [34]. I. D. Coria, S. Medina, S. Hernández Guiance, Y. Malik, "Reducción de los niveles de SO_2 con CH_4 a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr_2O_3 soportado en alúmina", Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2005).
- [35]. I. D. Coria, O. Carattoli, S. Hernández Guiance, Y. Malik, "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", Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2007).
- [36]. V.A. Ranea, S.N. Hernández *et al*, *Surface Science* 605 pág. 489-493, La Plata, Argentina (2011).
- [37]. 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, 112, pág. 125-132 (1996).
- [38]. 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).
- [39]. Waqif, M. Saad, A. M., Bensitel, M., Bachelier, J., Saur, O., Lavalley, J. C. "Comparative study of SO_2 adsorption on metal oxides", J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, pág. 2931-2936 (1992).
- [40]. Nowotny, J. y Dufour, L. C. "Surface and near surface chemistry of oxide materials", Elsevier Science, Netherlands, pág. 101-124.
- [41]. Haase, J. *Structural studies of SO_2 adsorption on metal surfaces*, Matter 9, J. Phys., Condens, pp. 1647-1670 (1997).
- [42]. Siqi Shi, A.L. Wysocki, and K.D. Belashchenko, "Magnetism of chromia from first-principles calculations", *Phys. Rev. B*, 79:104404 (2009).
- [43]. A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, "Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and Chromia: Influence of strong electronic correlations", *Phys. Rev. B*, 70:125426 (2004).
- [44]. Murgia V., L. Sham E., "Deshidrogenación oxidativa de parafinas sobre óxidos de vanadio soportados", Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina (2012).
- [45]. J. Bardeen, F. J. Blatt y L. J. Hall, "Photoconductivity Conference", Wiley (1956).

[46]. CH. Kittel, *"Introducción a la Física del Estado Sólido"*, (Ed. Reverté, Barcelona (1976).

[47]. V. Prakash, *"Thesis"*, Harvard University (1967).

[48]. F. Rohr, M. Baüer, H.-J. Freund, J.A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, and K. Heinz, *"Strong relaxations at the Cr₂O₃(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations"*, *Srf. Sci*, 372:L291–L297 (1997).

[49]. Heterogeneous Catalytic Reaction on 2x2 Lattice. J.L.Vicente, A Maltz and E. E.Mola. *Surface Science*, 400, pág. 197-202 (1998).

[50]. Underlayer Chemisorption of C on Al(111). E.E.Mola, V.A. Ranea and J.L. Vicente. *Surface Science* 418, pág. 367-375 (1998).

[51]. Theoretical model of diatomic molecules interacting on a two-dimensional lattice. E. E. Mola, V. Ranea and J. L. Vicente. *Phys. Rev E*, 60 N°4, pág. 5130-5134, (1999).

[52]. A Theoretical Study of water Chemisorption on the (001) plane of V₂O₅. V.A. Ranea, J.L. Vicente, E.E. Mola, R. Uyewa Mananu. *Surface Science*, 442/3, pág. 498-506 (1999).

[53]. E. E. Mola, D. A. King, I. M. Irurzun, J. L. Vicente, *"Mesoscopic Pattern Formation in Catalytic Processes by an Extension of the Mean Field Approach"*, *Surface Review and Letters*, 10, pág. 23-38 (2003).

[54]. E. E. Mola, D. A. King, M. Rafti, I. M. Irurzun, J.L. Vicente, *"Extended Mean Field Approach to Analyzing Pattern Formation in Surface Chemical Reactions"*, *Surface Review and Letters*, 11, pág. 1 (2004).

[55]. V. A. Ranea, J. L. Vicente and E. E. Mola, P. Arnal, H. Thomas and L. Gambaro, *"Adsorption of H₂O on the (001) Plane of V₂O₅ Chemisorption Site Identification"*, *Surface Science*, 463, pág. 115-124 (2000).

[56]. Waqif, M., Saad, A.M., Bensitel, M., Bachelier, J., Saur, O., Lavalley, J.C., *Comparative Study of SO Adsorption on Metal Oxides*, pág. 2931-2936, *J.Chem.Soc, Faraday Trans.*, n° 88 (1992).

[57]. Waqif, M., Bazin, P., Saur, O., Lavalley, J.C., Blanchard, G., Touret, O., *Study of Ceria Sulfation*, *Appl. Catal. B: Env.*, n° 11, pág. 193-205, (1997).

[58]. 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*, pág. 1156-1161 (1992).

[59]. Hunter y Wright. *"Conversión de SO₂ en S en la ruta de purificación de gases de chimenea"*, *Chemical Engineering*, Buenos Aires, Argentina (1997).

[60]. 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, pág. 119-125 (1992).

[61]. Mulligan, D. y Berk, D. *Reduction of sulphur dioxide with methane over selected transition metal sulfides*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, N° 7, pág. 926-931 (1989).

[62]. 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, pág. 498-506 (1999).

[63]. Sarlis, J. y Berk, D. *"Reduction of sulphur dioxide with methane over activated alumina"*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 27, N° 10, pág. 1951-1954 (1998).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, a la Virgen María y a San Expedito, por haber podido realizar esta gran etapa de mi vida

A los directores del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), los Dres. Roberto Salvarezza y Félix Requejo, quienes aceptaron mi formación doctoral dentro del mismo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), y al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (MINCyT), los cuales brindaron su apoyo académico e institucional en todas y cada una de las etapas llevadas a cabo durante mi carrera doctoral.

Agradezco haber podido transitar mis pasos por el INIFTA y por guiarme a lo largo de esta etapa tan importante a mis directores de carrera, los Dres. Eduardo Mola, Isabel Irurzun y Víctor Ranea, quienes condujeron mis conocimientos para llegar a las conclusiones de esta tesis doctoral.

A quienes promovieron su apoyo en la cofinanciación de mi beca doctoral, los decanos de la Facultad de Química e Ingeniería Fray R. Bacon de la Universidad Católica Argentina, los Sres. Susana Gorziglia y Francisco Casiello.

A mis compañeros de estudio, a Yair y Alejandro, por haberme acompañado en todas y cada una de las experiencias de laboratorio y quienes sin su ayuda nunca hubiera podido hacer esta tesis. Agradezco al profesor Dr. Ricardo Tucceri, quien me ayudó a desarrollar conceptos fundamentales de la química y la fisicoquímica.

A quien me guió desde el primer día de clases en mi carrera de grado, tanto a nivel personal en la enseñanza de valores éticos y profesionales como a nivel académico, en el inicio y desarrollo en el campo de la investigación, al Dr. I. Daniel Coria.

A mis padres Adriana y Daniel, quienes me dieron la vida, la educación desde mi más temprana edad, y el apoyo incondicional a lo largo de cada una de las etapas que fui atravesando. A mi hermana Mayra, quien ha estado y sigue a mi lado brindándome su compañía tanto en mis proyectos, en mis aciertos y en mis dificultades.

Dedico esta tesis a mi prometido y compañero de vida, Pablo, quien me brinda toda su confianza y apoyo incondicional en cada uno de mis proyectos a lo largo de nuestras vidas, como un pilar fundamental para el desarrollo de esta gran etapa que concluye.

A todos ellos se los agradezco desde el fondo de mi alma. Para todos ellos hago esta dedicatoria.