



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD CIENCIAS QUÍMICAS
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA

Estudio cinético de reacciones de combustión de Compuestos Orgánicos Volátiles sobre perovskitas

Profesor Guía: Gina Pecchi Sánchez
Dpto. de Físico-Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Tesis para ser presentada a la Dirección de Postgrado de la Universidad
de Concepción

MARÍA GRACIELA JILIBERTO MUÑOZ
CONCEPCIÓN-CHILE
2010

RESUMEN

En este trabajo se han preparado dos series de catalizadores óxidos mixtos con estructura tipo perovskita i) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ii) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ a través del método del citrato, para ser utilizados como catalizadores en la reacción de combustión de algunos Compuestos Orgánicos Volátiles COVs y metano. Se efectuó una completa caracterización de los catalizadores utilizando medidas de superficie específica por adsorción de N_2 a 77K, difracción de Rayos-X (DRX), ciclos de reducción térmica programada (TPR_1 - TPR_2), desorción térmica programada de oxígeno (DTP- O_2), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y espectroscopía infrarrojo (FTIR). La actividad catalítica se evaluó en un reactor de flujo que opera a presión atmosférica con exceso de oxígeno y baja concentración de COVs. Se estudió el efecto de la naturaleza del COVs (tolueno (C_7H_8) y n-hexano (C_6H_{14})), y la cinética en la reacción de oxidación de metano.

Los resultados de caracterización muestran que la sustitución de La por Ca en la perovskita LaFeO_3 produce cambios en la estructura cristalina, formación de estados de oxidación inusuales del hierro y vacancias de oxígeno. Para la perovskita LaNiO_3 se observa destrucción de la estructura perovskita obteniendo $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ y otras fases segregadas. En la serie de Fe, la sustitución aumenta la actividad catalítica en las reacciones de oxidación de tolueno y de n-hexano, indicando una dependencia directa con el número y distribución de vacancias. Para la serie de Ni, la sustitución disminuye la actividad catalítica debido a la pérdida de la estructura perovskita y la correspondiente reducción de Ni (III) a Ni (II).

Para la serie de Fe el mecanismo de oxidación de metano puede ser satisfactoriamente descrito por un modelo de dos términos, uno relacionado con el oxígeno de red y el otro asociado al oxígeno adsorbido desde la corriente gaseosa. Como consecuencia de la sustitución, se incrementa la contribución del término atribuido al oxígeno de red.