

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS

SECCIÓN DE POSGRADO Y SEGUNDA
ESPECIALIZACIÓN PROFESIONAL



TÉSIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

TITULO

**Catalizadores Basados en Óxidos Mixtos de Fe-Mn
para la Combustión de n-hexano**

POR

Lic. Rosario Cristina López Cisneros de Castillo

ASESOR

Dr. Gino Picasso Escobar

LIMA – PERÚ

2012

Dedicatoria:

A mi esposo, Edu, quien me brindó su amor, estímulo y apoyo constante. Su cariño, comprensión y paciente espera para que pudiera terminar el grado son evidencia de su gran amor. ¡Gracias!

A mis adorados hijos Laura, María Isabel y Alonso

A mi papi... sé que siempre estás conmigo...

AGRADECIMIENTOS

Las personas que cito a continuación han ayudado, en algún modo, a que este trabajo llegase a su fin. A ellas va todo mi agradecimiento.

- A mi mami y mi esposo Eduardo que siempre han estado cerca de mí apoyándome y dándome ánimos en todo momento.
- A mi director de tesis, Dr. Gino Picasso Escobar; su constancia, su fe en mis posibilidades y su acertada labor de dirección han hecho posible este trabajo.
- Al Dr. Javier Herguido y Dra. Pilar Pina de la Universidad de Zaragoza (España), por sus acertadas recomendaciones para la realización de este trabajo.
- A Gemma Gómez por su amistad y su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.
- Al Dr. Hugo Alarcón Cavero y Dr. Adolfo La Rosa Toro por su amistad y sugerencias para culminación de este trabajo.
- A la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) por la beca de movilidad concedida que me permitió realizar mi estancia de investigación en la Universidad de Zaragoza.
- Al Instituto General de Investigación (IGI) y al CONCYTEC por la ayuda económica concedida para mi estancia de investigación en la Universidad de Zaragoza.
- A José Castillo Chávez, por su ayuda en las Normas Medioambientales Vigentes en el Perú.
- A mis amigos, por estar conmigo en las buenas y en las malas.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
A. CONSIDERACIONES GENERALES	2
B. ANTECEDENTES HISTÓRICOS	3
C. IMPORTANCIA DEL TRABAJO	4
D. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO	5
Bibliografía	8
CAPÍTULO I: CONCEPTOS BÁSICOS, TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE COV'S Y CATALIZADORES MÁS COMUNES	
1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV's)	9
1.1.1 DEFINICIÓN, FUENTES Y EFECTOS	9
1.1.2 QUÍMICA DE LOS COV'S	11
1.1.3 EL n-HEXANO	14
1.1.4 TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE COV'S	15
Tecnologías Separativas	16
Tecnologías Destructivas Térmicas	18
Tecnologías Destructivas Catalíticas	23

1.2	CATALIZADORES COMBUSTORES MÁS COMUNES	23
1.2.1	METALES NOBLES	24
1.2.2	ÓXIDOS METÁLICOS SIMPLES	25
1.2.3	ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS Y PEROVSKITAS	27
1.3	SOPORTES PARA CATALIZADORES COMBUSTORES	28
	Bibliografía	32

CAPÍTULO II: SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	35
2.1.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MÁSCOS BASADOS EN ÓXIDOS DE Fe Y ÓXIDOS DE Mn	
	Método 1 ó Estándar	36
	Método 2 ó Kolk	36
2.1.2	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MÁSCOS BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Fe Y Mn	
	Método 1 ó Estándar	36
	Método 2 ó Kolk	37
2.1.3	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE ÓXIDOS SIMPLES Y MIXTOS DE Fe Y Mn SOBRE AL-PILC Y TI-PILC	
	Método A: Impregnación por humedad incipiente con la arcilla pilarada sin calcinar	37
	Método B: Impregnación por humedad incipiente con la arcilla pilarada precalcinaada.	38
2.1.4	RESUMEN DE CATALIZADORES PREPARADOS	38
2.2	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MÁSCOS PUROS	
2.2.1	ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE N ₂ (SUPERFICIE BET)	39
2.2.2	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	40

2.2.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	42
2.2.4	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	45
2.2.5	ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	48
2.3	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MÁSICOS MIXTOS	
2.3.1	ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE N ₂ (SUPERFICIE BET)	50
2.3.2	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	55
2.3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	60
2.3.4	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	64
2.3.5	ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	67
2.3.6	ESPECTROMETRÍA DE PLASMA DE INDUCCIÓN ACOPLADA (ICP)	68
2.4	DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO	
2.4.1	SISTEMA DE ALIMENTACIÓN	70
2.4.2	SISTEMA DE REACCIÓN	73
2.4.3	SISTEMA DE ANÁLISIS	75
2.4.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	76
	Bibliografía	79

CAPÍTULO III: COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO

3.1	COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDO DE HIERRO MÁSICO	82
3.1.1	MEDIDA DE LA ACTIVIDAD	82
3.1.2	ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA	83

3.2	COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDO DE MANGANESO MÁSSICO	
3.2.1	MEDIDA DE LA ACTIVIDAD	83
3.2.2	ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA	84
Bibliografía		85

CAPÍTULO IV: COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Fe - Mn MÁSSICOS Y SOPORTADOS

4.1	COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE N-HEXANO SOBRE ÓXIDO MIXTO DE Fe - Mn MÁSSICOS	86
4.1.1	MÉTODO 1 O ESTÁNDAR	86
4.1.2	MÉTODO 2 O KOLK	88
4.2	EFEECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL ÓXIDO MIXTO	89
4.3	ESTABILIDAD DEL SISTEMA MIXTO	92
4.4	EFEECTO DEL SOPORTE	93
Bibliografía		97

CAPÍTULO V: RESULTADOS FINALES. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

RESUMEN FINALES		98
<ul style="list-style-type: none"> A. RESPECTO A LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES B. RESPECTO A LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS ÓXIDOS SIMPLES DE Fe Y Mn C. RESPECTO A LA ACTIVIDAD, ESTABILIDAD Y SELECTIVIDAD A CO₂ DE LOS MIXTOS MÁSSICOS Y SOPORTADOS EN AL-PILC 		
CONCLUSIONES		101
SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS		102

ANEXOS

ANEXO 1: PUBLICACIONES Y TRABAJOS PRESENTADOS

ANEXO 2: CONDICIONES DE APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

- A2.1 Adsorción – Desorción de N₂ (Superficie BET)
- A2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)
- A2.3 Difracción de Rayos X (XDR)
- A2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- A2.5 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
- A2.6 Espectroscopía de Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP)

ANEXO 3: Normativa medioambiental vigente

- A3.1 Normativa medioambiental vigente en el Perú
- A3.2 Normativa medioambiental vigente en Latinoamérica

Resumen

La eliminación total de COV's (compuestos orgánicos volátiles) altamente tóxicos sin formación de contaminantes secundarios requiere de tecnologías altamente eficientes que garanticen su remoción a la menor temperatura posible con el subsiguiente ahorro energético. La combustión catalítica es una alternativa eficiente para el tratamiento de estos contaminantes frente a la incineración térmica pues opera a temperaturas por debajo de 400 °C, evitando la formación de NO_x.

Este trabajo ha perseguido el desarrollo de catalizadores activos, térmicamente estables, selectivos a CO₂ y de bajo coste para la combustión de n-hexano en concentraciones habituales en emisiones gaseosas de la industria. Con este objeto, en este trabajo se han preparado catalizadores máxicos basados en óxidos metálicos mixtos de Fe/Mn de composición equimolar, 1/2 y 2/1 y catalizadores equimolares soportados sobre arcillas pilaradas con Al (Al.PILC) para la combustión de n-hexano en fase gas. El método de preparación utilizado con todas las muestras metálicas máxicas fue el de coprecipitación usando 2 variantes, método 1 (estándar) y método 2 (Kolk) que se diferencian básicamente en la temperatura de precipitación, 25 °C en el primero y 70 °C en el segundo. Las muestras soportadas se han preparado usando 2 técnicas de impregnación: método A y método B que se distinguen en la forma de la introducción de la fase activa sobre la arcilla. En el método A se soporta la fase activa sobre la arcilla sin calcinar mientras que en el método B se soporta sobre la arcilla previamente calcinada.

Para determinar las propiedades estructurales, superficiales y químicas de las muestras y su relación con la actividad y estabilidad térmica de los catalizadores en la combustión de n-hexano, se han caracterizado las muestras mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), adsorción-desorción de N₂ (superficie BET), termogravimetría (TGA), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) y espectroscopía de plasma inducido (ICP).

Todos los catalizadores máxicos de Fe-Mn de composición equimolar, 1:2 y 2:1 que fueron calcinados a las temperaturas de 350, 450 y 550 °C, preparados por el método 1 (estándar) y método 2 (Kolk) y con un pretratamiento a 170 °C por 5 h, realizaron la combustión completa de n-hexano a temperaturas menores de 350 °C. El método de preparación 2 (Kolk) condujo a mejores actividades que su contraparte método 1 (estándar) debido a la mejor formación física de la fase mixta y mejores superficies. En todos los casos, con excepción de la temperatura de 550 °C, el pretratamiento contribuyó a mejorar la actividad de los catalizadores debido posiblemente, según los análisis realizados, a la activación superficial (mayor superficie BET) a la eliminación de las fases nitrato (TGA) y mejor reducibilidad de los catalizadores (TPR). La presencia de la fase bimetálica del Fe-Mn en la composición adecuada aseguró una buena sinergia química y una buena formación de las fases activas mixtas de Fe-Mn analizadas por XRD. Los catalizadores máxicos (simples y mixtos) han presentado alta selectividad a productos de combustión total (CO₂), en algunos casos con pequeña presencia de subproductos de combustión parcial (<3%).

Los catalizadores soportados sobre Al-PILC mejoraron la estabilidad térmica del sistema mixto frente a las muestras máxicas debido posiblemente a la influencia favorable de la posición de la fase mixta de Fe-Mn en la estructura laminar de la arcilla pilarada con Al.

INTRODUCCIÓN

A. CONSIDERACIONES GENERALES

Las emisiones a la atmósfera de corrientes de gases que contienen hidrocarburos volátiles, precursores de oxidantes fotoquímicos responsables del smog atmosférico y denominados comúnmente COV's (compuestos orgánicos volátiles) suponen un importante problema medioambiental [1]. Es muy común la generación de este tipo de corrientes en procesos industriales. En las últimas décadas, el incremento de emisiones de COV's ha impulsado el desarrollo de diversas tecnologías para su tratamiento, a esto se le suma las restricciones legislativas a nivel mundial y en el Perú está por aprobarse una ley de control de compuestos orgánicos persistentes. Una de las posibles soluciones es la combustión de éstos compuestos, reduciendo la concentración de las emisiones por debajo de los límites permisibles. Evidentemente, las concentraciones de estos compuestos son muy pequeñas y los quemadores convencionales no procesan de forma eficaz las mezclas pobres de hidrocarburo-aire. La solución que se propone en este trabajo es la combustión catalítica que permite la eliminación del COV a temperaturas de operación menores a 400 °C, muy por debajo de la de los incineradores térmicos convencionales (700 – 1000 °C), evitando a su vez la contaminación secundaria, que se produce por la formación de gases tipo NO_x al reaccionar N₂ y O₂ en el aire a temperaturas mayores de 500°C.

Se pretende estudiar la combustión catalítica de mezclas pobres de n-hexano, y en particular tres aspectos importantes en torno a los cuales se ha centrado el trabajo:

1. Tipo de catalizador: Los catalizadores tradicionales para la combustión de COV's son los metales nobles soportados, tales como Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃, o su combinación con Rh o Ir en los catalizadores para automoción. Estos materiales muestran alta actividad incluso por debajo de 350 °C, pero su explotación comercial encuentra como inconvenientes la volatilidad relativamente alta de los óxidos, su fácil sinterización y, principalmente, su elevado coste. Por ello, se estudió la combustión de n-hexano, como COV representativo, usando catalizadores más asequibles, en este caso óxidos puros tales como Fe₂O₃ y MnO₂, óxidos mixtos máxicos de éstos metales y los óxidos mixtos de Fe y Mn soportados sobre arcillas pilaradas con Al. Una vez determinados los parámetros óptimos de calcinación se realizaron pruebas con combinaciones en distintas proporciones de los óxidos puros anteriormente nombrados. Los resultados de actividad catalítica obtenidos se relacionarán con las propiedades físico-químicas derivadas de su composición, como son la estructura cristalina (XRD), superficie específica (superficie BET) y grado de reducibilidad de los catalizadores (TPR).

2. Método de preparación del catalizador: Para la preparación de los catalizadores se proponen 2 métodos, ambos de precipitación: uno simple denominado método estándar o método 1, y el otro controlando la temperatura de precipitación, denominado método de Kolk o método 2.

En general, la filosofía de este trabajo reside en el uso de catalizadores económicos, cuya posible menor actividad catalítica respecto a los convencionalmente usados, se resuelva con métodos apropiados de preparación para activar la fase activa, definiendo las temperaturas de calcinación, las condiciones de precipitación y precalentamiento de los catalizadores.

B. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Inicialmente la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles, implicó una transferencia directa de los resultados obtenidos en aplicaciones relacionadas tales como, los catalizadores post-combustión. Por derivación directa, entonces los primeros esfuerzos estuvieron dirigidos a perfeccionar catalizadores sobre la base de metales preciosos. En oxidación catalítica los óxidos metálicos más corrientemente utilizados son aquellos de los grupos VIB y IIB de la clasificación periódica de los elementos. Su mayor conveniencia respecto a los metales nobles es su menor costo, pero son, en general, menos activos. En la industria esta menor actividad es compensada por velocidades espaciales menores. Estos catalizadores son a menudo más resistentes al envenenamiento que aquellos basados en metales nobles. Tanto los óxidos metálicos como los metales soportados son activos para la gran mayoría de las oxidaciones completas de COVs. Los esfuerzos de investigación han estado relacionados a tres aspectos: a) Síntesis de catalizadores resistentes a los compuestos orgánicos volátiles clorados; b) Perfeccionamiento de catalizadores de metales soportados y sobre ellos estudios de resistencia a venenos y comportamiento con mezclas de COVs; c) Búsqueda de catalizadores sobre la base de óxidos metálicos capaces de sustituir a catalizadores metálicos nobles soportados, en términos de temperatura máxima de combustión, desactivación y de resistencia a venenos. Dentro del primer aspecto mencionado los esfuerzos han estado volcados al estudio de óxidos mixtos con estequiometría definida como las perovskitas y los hexaluminatos. La mayoría de los esfuerzos relacionados con el segundo punto se han dirigido al Pt y Pd. Aspectos como el sinterizado o envenenamiento han contribuido a fortalecer la búsqueda de alternativas más económicas, de fácil disposición final del catalizador agotado. Es en este campo donde se han reportado los mayores progresos usando como base el óxido de manganeso debido a que presentan propiedades físicas, químicas y estructurales que pueden ser modificadas ampliamente a través de la variación de numerosos parámetros que lo hacen de gran interés como catalizadores para la eliminación de COVs. Sin embargo la presencia de otro elemento en los sistemas catalíticos de manganeso potencia sus propiedades catalíticas lo cual es atribuido principalmente a efectos cooperativos entre el Mn y el otro elemento y/o cambios estructurales [1]. En sistemas catalíticos mixtos de manganeso-níquel, Hasan y col realizaron estudios de descomposición de H_2O_2 [2]; Mehandjiev y col estudiaron catalizadores de $NiMnO_3$ (imenita) y $NiMn_2O_4$ (espinela) en la descomposición de ozono y oxidación de benceno y CO [3]. Los catalizadores mixtos más estudiados en reacciones de combustión de COVs son aquellos que contienen Cu y Mn, principalmente la hopcalita ($CuMn_2O_4$), debido a que presentan una excelente performance en este tipo de reacciones, siendo en la mayoría de los casos más

activos que los catalizadores de sus óxidos puros [4]. Otro sistema mixto como el manganeso-hierro ha sido estudiado principalmente en reacciones de deshidrogenación [5], isomerización [6] y combustión de COVs [7,8]. El aporte que hace el hierro en este sistema es que las espinelas de hierro son de gran importancia tecnológica debido a sus características estructurales, magnéticas y catalíticas [9-12]. Una característica interesante de la magnetita (Fe_3O_4) es la posibilidad de sustituir el hierro por otros metales mientras que se mantiene la estructura espinela. Las características fisicoquímicas de las ferritas son fuertemente dependientes del sitio, naturaleza y cantidad del metal que se incorpore en la estructura [13,14]. También se han observados que los metales de transición tales como Ni, Cu [15-17] o manganeso [18,19] dentro de la espinela pueden modificar fuertemente las características redox de las ferritas y también influenciar en su estabilidad. Los efectos de estas sustituciones en las características catalíticas de las magnetitas se han descrito en otras investigaciones recientes [20-25].

Morales y col [26] han propuesto en el estudio de combustión de COV's sobre catalizadores mixtos de Fe, Mn y Ni que las especies de oxígeno involucradas, trabajando con catalizadores NiMn y FeMn, son diferentes. Los catalizadores fueron sintetizados por coprecipitación y evaluados en dos moléculas extremas en cuanto a reactividad, propano y etanol y encontraron que los catalizadores mixtos de NiMn mostraron mayor actividad en la combustión de propano mientras que los catalizadores de Fe-Mn exhibieron mejor performance en la combustión de etanol.

C. IMPORTANCIA DEL TRABAJO

La importancia para el ambiente del control de las emisiones de COVs es grande. En primer lugar, porque forman parte del denominado fenómeno de “smog fotoquímico” en el que por aportaciones antropogénicas de COV's y NO_x y con la ayuda de la radiación solar se forman importantes contaminantes secundarios como son el ozono, los aldehídos y los nitratos de peroxoacilo (PANs). En segundo lugar, porque algunos COVs son tóxicos, carcinogénicos o teratogénicos. En tercer lugar, porque algunos absorben cantidades significativas de radiación infrarroja emitida por la Tierra y participan por tanto en el denominado “efecto invernadero”. Finalmente los CFCs o compuestos fluoroclorocarbonados, que son COVs, son contaminantes persistentes que llegan a atravesar la tropopausa, alcanzando la estratosfera donde reaccionan con el ozono produciendo el conocido “agujero de la capa de ozono” que nos protege de las radiaciones UV-A del sol.

Por tanto, la reducción de emisiones de COVs para minimizar su impacto ambiental supone en primer lugar un cambio de mentalidad de los ciudadanos y casi siempre un coste económico debido a la sustitución de algún producto o de medidas secundarias para la minimización de emisiones. Tanto el cambio de hábitos como el coste adicional son decisiones que no se toman fácilmente por iniciativa propia por lo que la sociedad debe recurrir a la imposición por medio de leyes, normas y reglamentos.

El presente trabajo plantea como medida de eliminación de COVs, específicamente de n-hexano, la oxidación catalítica en un reactor de lecho fijo con un catalizador basado en óxido mixto de manganeso-hierro en forma másica y soportado en arcilla pilarada con aluminio, Al-PILC. En la catálisis este es un primer paso para su oxidación a CO_2 y agua, por ello, los materiales y su forma de preparación son claves para éstas tecnologías para finalmente de esta manera, además de minimizar el gasto energético, trabajar en la preservación del medio ambiente.

D. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO

OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo es obtener catalizadores activos, térmicamente estables, de bajo coste para la combustión de n-hexano en concentraciones habituales en emisiones gaseosas de la industria y selectivos a productos de combustión total, CO₂. Para ello se propone el método de coprecipitación para la preparación de catalizadores basados en óxidos metálicos simples y mixtos. En el desarrollo de los métodos se intenta disminuir la temperatura de calcinación asegurando la interacción metálica, estructura cristalina y superficie específica. También se pretende mejorar la impregnación de los óxidos mixtos sobre arcillas pilaradas con aluminio (Al-PILC), para aumentar la superficie de contacto gas-sólido y con ello mejorar el rendimiento en la combustión catalítica en fase gas de n-hexano.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir de éste objetivo general se propone lo siguiente:

Preparación de Catalizadores:

- a. Preparación de catalizadores basados en óxidos simples de Fe y Mn a distintas temperaturas de calcinación y por 2 variantes del método de coprecipitación.
- b. Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Fe-Mn de composición variable, a distintas temperaturas de calcinación y por 2 variantes del método de coprecipitación.
- c. Preparación de catalizadores de Fe-Mn equimolares soportados en Al-PILC empleando 2 variantes del método de impregnación.
- d. Estudio de las variables óptimas de operación de los catalizadores como son el método de preparación, la temperatura de calcinación y la relación estequiométrica de los metales Fe y Mn en el catalizador (1:1, 1:2 y 2:1).

Caracterización de Catalizadores:

- Caracterización de los catalizadores por las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD), adsorción-desorción de N₂ (superficie específica BET), termogravimetría (TGA), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía infrarroja (FTIR) con el fin de estudiar la estructura cristalográfica, la textura superficial, la estructura química y su relación con la actividad y estabilidad catalítica de los catalizadores en la combustión de n-hexano.

Ensayos de actividad de los catalizadores en la combustión de n-hexano

- Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en la combustión de n-hexano en un microrreactor de lecho fijo con velocidad espacial fija y constante y su relación con la estabilidad térmica y selectividad a CO₂ del proceso.

PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO

La metodología seguida para alcanzar el objetivo propuesto consta de las siguientes etapas:

1. Preparación de catalizadores másicos y soportados.
2. Caracterización de los catalizadores másicos y soportados.
3. Ensayos de actividad de los catalizadores másicos y soportados.
4. Análisis de resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Programa CYTED, “Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción”, Noviembre **2008**
- [2] Hasan M. A., Zaki, M. I., Pasupulety, L., Kumari K., *Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts*, Applied Catalysis A: General, v. 181, p. 171-179 (**1999**).
- [3] Mehadjiev D., Zhecheva E., Ivanov G., Ioncheva R., *Preparation and catalytic activity of nickel–manganese oxide catalysts with an ilmenite-type structure in the reactions of complete oxidation of hydrocarbons*, Applied Catalysis A: General, v. 167, p. 277-282 (**1998**).
- [4] Puckhaber L.S., Cheung H., Cocke D.L., Clearfield A., *Reactivity of copper manganese oxides*, Solid State Ionics, v. 32-33, p. 206-213 (**1989**).
- [5] García E. A., Rueda E. H., Rouco A. J., *Sulfated zirconia catalysts promoted with Fe and Mn: Mn effect in the Fe dispersion*, Applied Catalysis A: General, v. 210, p. 363-370 (**2001**).
- [6] Srinivasan R., Keogh R. A., Davis B. H., *Activation and characterization of Fe--Mn--SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts*, Applied Catalysis A: General, v. 130, p. 135-155 (**1995**).
- [7] Oliveira L.C.A., Fabris J.D., Rios R.R.V.A, Mussel W.M., Lago R.M., *Fe_{3-x}Mn_xO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation*, Appl. Catal. A, v. 259, p. 253-259 (**2004**).
- [8] Baldi M., Sanchez Escribano V., Gallardo J.M., Milella F., Busca G., *Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene*, Applied Catalysis B: Environmental, v. 17, p. L175-L182 (**1998**).
- [9] M.V. Bukhtiyarova, A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, L.M. Plyasova, V.A. Rogov, V.V. Kaichev, *Catalytic combustion of methane on ferrites*, Studies in Surface Science and Catalysis, v. 175, p. 355-359 (**2010**).
- [10] Florica Papa, Luminita Patron, Oana Carp, Carmen Paraschiv, Balint Ioan, *Catalytic activity of neodymium substituted zinc ferrites for oxidative conversion of methane*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 299, p. 93-97 (**2009**).
- [11] N.M. Deraz, S. Shaban, *Optimization of catalytic, surface and magnetic properties of nanocrystalline manganese ferrite*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 86, Issue 1, September 2009, Pages 173-179.

- [12] A.A. Birajdar, Sagar E. Shirsath, R.H. Kadam, S.M. Patange, K.S. Lohar, D.R. Mane, A.R. Shitre, Role of Cr^{3+} ions on the microstructure development, and magnetic phase evolution of $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 512, p. 316-322 (2012).
- [13] Costa R. C. C., Lelis M. F., Oliveira L. C. A., Fabris J. D., Ardisson J. D., Rios R. R. V. A., Silva C. N., Lago R. M., *Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2* , *Catalysis Communications*, v. 4, p. 525-529 (2003).
- [14] P. Priyadharsini, A. Pradeep, G. Chandrasekaran, Novel combustion route of synthesis and characterization of nanocrystalline mixed ferrites of Ni–Zn, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V. 321, p. 1898-1903 (2009).
- [15] A.M. Banerjee, M.R. Pai, S.S. Meena, A.K. Tripathi, S.R. Bharadwaj, *Catalytic activities of cobalt, nickel and copper ferrosinels for sulfuric acid decomposition: The high temperature step in the sulfur based thermochemical water splitting cycles*, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 4768-4780 (2011).
- [16] P.K. Roy, J. Bera, Electromagnetic properties of samarium-substituted NiCuZn ferrite prepared by auto-combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, p. 247-251 (2009).
- [17] P.K. Roy, Bibhuti B. Nayak, J. Bera, Study on electro-magnetic properties of La substituted Ni–Cu–Zn ferrite synthesized by auto-combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. 1128-1132 (2008).
- [18] R. Gimenes, M.R. Baldissera, M.R.A. da Silva, C.A. da Silveira, D.A.W. Soares, L.A. Perazolli, M.R. da Silva, M.A. Zaghete, Structural and magnetic characterization of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0$) ferrites obtained by the citrate precursor method, *Ceramics International*, v. 38, p. 741-746 (2012).
- [19] H. Shokrollahi, Magnetic properties and densification of Manganese–Zinc soft ferrites ($\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) doped with low melting point oxides, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. 463-474 (2008).
- [20] Adriana S. Albuquerque, Marcus V.C. Tolentino, José D. Ardisson, Flávia C.C. Moura, Renato de Mendonça, Waldemar A.A. Macedo, Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity, *Ceramics International*, In Press, Corrected Proof, Available online 4 November 2011.
- [21] M.M. Rashad, R.M. Mohamed, M.A. Ibrahim, L.F.M. Ismail, E.A. Abdel-Aal, Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources, *Advanced Powder Technology*, In Press, Corrected Proof, Available online 20 April 2011.
- [22] G.A. El-Shobaky, A.M. Turky, N.Y. Mostafa, S.K. Mohamed, Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 493, p. 415-422 (2010).
- [23] M.V. Bukhtiyarova, A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, L.M. Plyasova, V.A. Rogov, V.V. Kaichev, Catalytic combustion of methane on ferrites, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 175, p. 355-359 (2010).

- [24] M. Florea, M. Alifanti, V.I. Parvulescu, D. Mihaila-Tarabasanu, L. Diamandescu, M. Feder, C. Negrila, L. Frunza, Total oxidation of toluene on ferrite-type catalysts, *Catalysis Today*, v. 141, p. 361-366 (2009).
- [25] Marina V. Bukhtiyarova, Aleksandra S. Ivanova, Elena M. Slavinskaya, Lyudmila M. Plyasova, Vladimir A. Rogov, Vasily V. Kaichev, Aleksander S. Noskov, Catalytic combustion of methane on substituted strontium ferrites, *Fuel*, v. 90, p. 1245-1256 (2011).
- [26] Morales M. R., Barbero B. P., Cadús L. E., *Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 74, p. 1-10 (2007).

CAPÍTULO I

CONCEPTOS BÁSICOS, TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE COV'S Y CATALIZADORES MÁS COMUNES

1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV's)

1.1.1 DEFINICIÓN, FUENTES Y EFECTOS

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) incluyen cualquier compuesto orgánico encontrado en forma gaseosa en las emisiones de fuentes estacionarias, móviles, y difusas. Este término incluye entonces miles de especies químicas que son tóxicas para la salud o precursoras de oxidantes fotoquímicos responsables del “smog”, que contribuyen al efecto invernadero y a la degradación de la capa de ozono estratosférico. Podemos hacer mención que en el protocolo de Kioto sobre el cambio climático se refiere a los COVs, en cuanto a que algunos de ellos contribuyen a la agravación del calentamiento global.

La Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991 define a los COV's como “*compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción de óxidos de nitrógeno*” y la Directiva 1999/13/CE del Consejo del 11 de marzo de 1999 define los COV como “*todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso*” [1].

Los COVs pueden tener tanto un origen natural (COVs biogénicos) como artificial (COVs antropogénicos) cuando son causados por la influencia directa del hombre. Casi toda la actividad humana diaria conlleva a una liberación de especies orgánicas a la atmósfera, por ejemplo, manejar un vehículo, pintar una casa, cocinar, cortar el césped, etc.

Las principales fuentes de COV's (Figura 1) están relacionadas directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados: vapores de automóviles por combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas), industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento, disolventes empleados en pinturas y operaciones de desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno), adhesivos (etilmetil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano), aerosoles, industrias de plásticos (compuestos clorados).

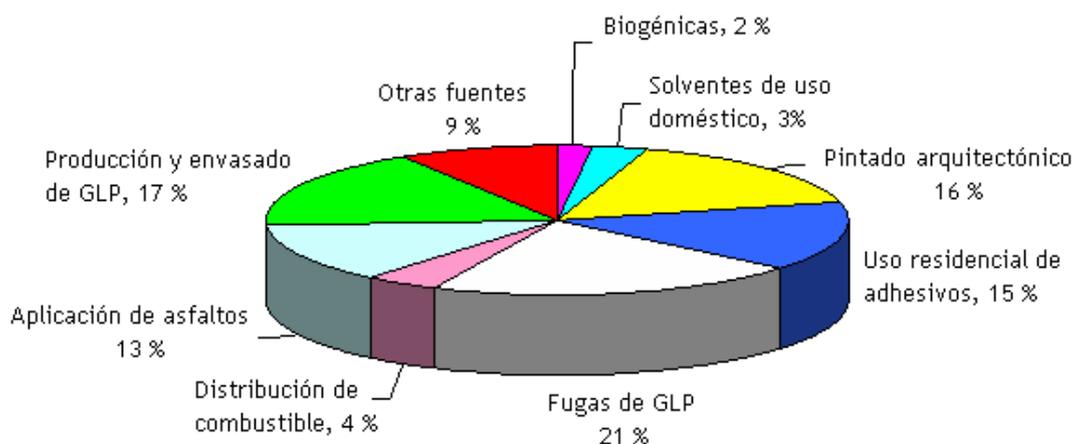


Figura 1. Principales Fuentes de COV's

Entre los contaminantes secundarios producidos por los COVs, el más importante en términos de efectos adversos para la salud humana y ecosistemas y el utilizado para medir la intensidad del “smog fotoquímico” es el ozono. Aunque la formación de éste depende de la climatología y de las condiciones del ambiente (presencia de NOx, CO, COV's, radicales libres (OH•) y radiación ultravioleta), no todas las sustancias orgánicas tienen la misma capacidad potencial.

La formación de ozono fotoquímico se describe a través del factor de producción de ozono fotoquímico (POCP - Photochemical Ozone Creation Potential), si bien el POCP se utiliza en Europa para la clasificación de COV de acuerdo a su capacidad de producir ozono, en los EE.UU. se utiliza un enfoque ligeramente diferente: el incremento de la reactividad incremental. El POCP se presenta generalmente como un valor relativo de la cantidad de ozono producido a partir de un cierto COV dividido por la cantidad de ozono producido a partir de una emisión igual de eteno. La unidad del POCP es gramos de eteno equivalentes por gramos de gas ($\text{g C}_2\text{H}_4/\text{g VOC}$). El eteno ha sido escogido como gas de referencia ya que es uno de los precursores del ozono más potente de todos los COV's [2].

El POCP asociado a cada compuesto se recopila en la Tabla 1 en la que se muestra que los alquenos y los aromáticos son los compuestos que producen mayor cantidad de ozono fotoquímico siendo el eteno el más potente [3].

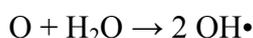
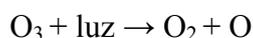
Tabla 1. Índice POCP para algunos COV's

COMPUESTO	POCP
Alquenos	87
Aromáticos	76
Aldehídos	44
Alcanos	42
Cetonas	41
Esteres	22
Alcoholes	20

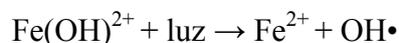
Los efectos que los COVs producen en el entorno y en la salud no están únicamente limitados a su papel como precursores de ozono. Por ejemplo, el etileno que es uno de los COVs más abundantes puede ocasionar por sí mismo en plantas la abscisión y envejecimiento de las hojas, así como decoloración y retardo en el crecimiento y floración. El benceno ha sido identificado como cancerígeno [4] y su utilización ha sido limitada drásticamente. El formaldehído es un compuesto emitido en aire interior que puede producir irritación en ojos, lagrimeo y dolor de cabeza a niveles tan bajos como 10 ppbv.

1.1.2 QUÍMICA DE LOS COV's [2]

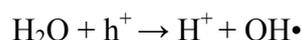
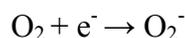
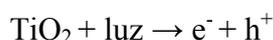
El COV se puede difundir en la atmósfera, en el medio edáfico (tierra) y en la hidrósfera. En la atmósfera un precursor de procesos indirectos es el ozono que absorbe luz en la tropósfera a 308 nm para luego disociarse produciendo oxígeno atómico reactivo, el cual se combina con el agua para producir radicales hidroxilo, OH•:



Los radicales OH• son muy reactivos y forman parte importante del ciclo contaminante del COV. Los radicales hidroxilos también se generan en medio acuoso a partir de procesos fotoquímicos indirectos, por ejemplo por los siguientes mecanismos:

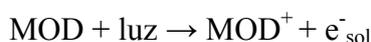


Los radicales OH• también se pueden formar por procesos fotocatalíticos sobre partículas de semiconductor. Este es un proceso heterogéneo y la formación de radicales ocurre por absorción de luz por parte de partículas sólidas de semiconductor (TiO₂, ZnO, etc.) lo cual genera pares electrón-hueco con carácter oxidante y reductor respectivamente. Las cargas formadas migran hacia la superficie donde reaccionan con especies adsorbidas. En el medio natural las especies presentes en la superficie son oxígeno y agua, siendo éstas las que capturan las cargas. El agua, al oxidarse produce radicales OH•. Como ejemplo, en el caso que la partícula absorbente sea el TiO₂, se dan los siguientes procesos:



El radical superóxido O₂⁻ también es una especie reactiva y forma parte importante del ciclo del COV.

La materia orgánica disuelta (MOD) puede producir también especies muy reactivas, por ejemplo electrones solvatados (e⁻_{sol}) y radicales peróxidos orgánicos (ROO•), los cuales se descomponen para producir radicales superóxido:



Los e^-_{sol} y los radicales $ROO\bullet$ son muy reactivos y contribuyen a la degradación del medio acuático natural.

Los radicales $OH\bullet$ formados por los mecanismos explicados anteriormente reaccionan con una gran cantidad de COV contribuyendo a la cadena de contaminación. Por ejemplo en el caso de un compuesto alifático tipo $R-CH_3$, (Figura 2), la reacción procede con la extracción de un H^+ por parte del radical $OH\bullet$ generando agua y otro radical $R-CH_2\bullet$. Este radical captura oxígeno de la atmósfera generando otro radical $R-CH_2OO\bullet$ (peroxialquilo) el cual adiciona NO_2 atmosférico para producir un compuesto estable, nitrato de peroxialquilo. Por otro lado el radical peroxialquilo puede a su vez reaccionar con NO para obtener un aldehído.

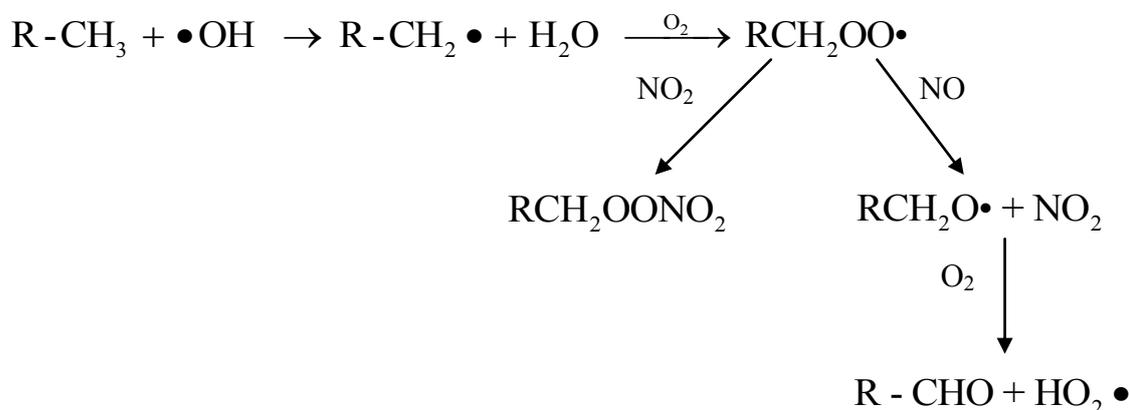


Figura 2. Esquema de reacción de un radical $OH\bullet$ con un COV alifático

En caso de compuestos aromáticos (Figura 3) el esquema de reacción es semejante obteniéndose aldehídos aromáticos (abstracción de hidrógeno). Sin embargo, también puede ocurrir la adición del radical $OH\bullet$ al núcleo aromático dando lugar a la formación de un radical hidroxiciclohexadienilo que genera posteriormente fenoles [2].

Una discusión detallada de la química en la tropósfera de diferentes clases de COV's es un tema complejo y saldría de los límites del presente trabajo. Sin embargo, las reacciones en la capa troposférica de los COV's tienen varias secuencias comunes a todos los compuestos volátiles. La fotólisis y las reacciones iniciales de muchos COV con radicales $OH\bullet$ y NO_3 conducen a la formación de radicales alquilo o alquilosustituidos (Figura. 2), reacciones de O_3 con alquenos y otros COV que contienen enlaces $>C=C<$ conducen a la formación de radicales peroxiorgánicos ($RO_2\bullet$). Existe abundante literatura sobre la degradación troposférica aplicable a la mayor parte de COV [5].

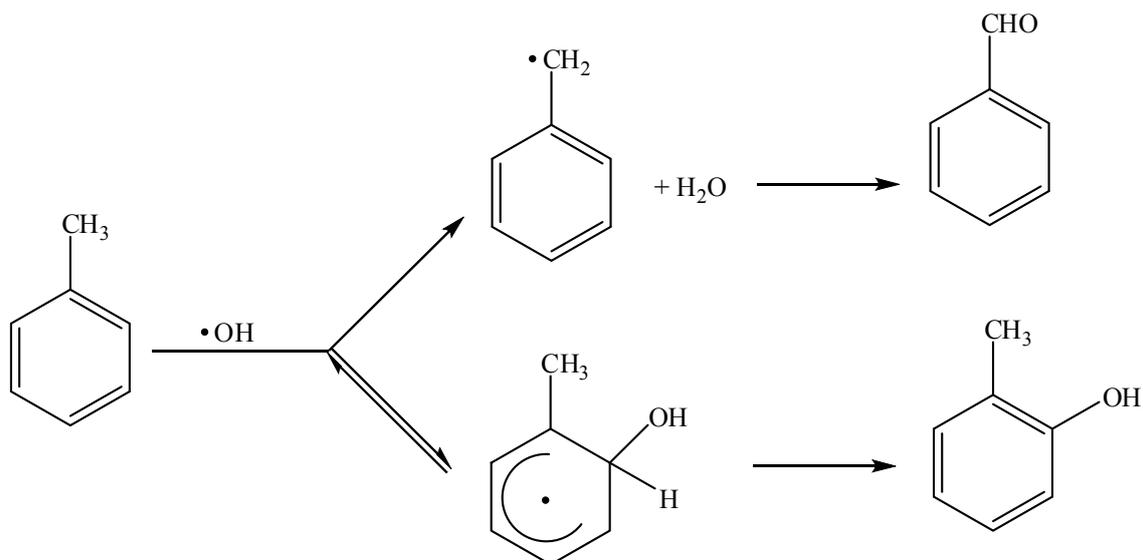


Figura. 3. Reacción modelo de un radical $\text{OH}\cdot$ con un COV aromático

Los aldehídos y cetonas reaccionan con el radical hidroxilo según la Figura 4 para formar un radical que bien se oxida a hidróperóxido y monóxido de carbono o se oxida a acilperóxido y genera ozono, peroxiacilnitratos y radicales alquilo

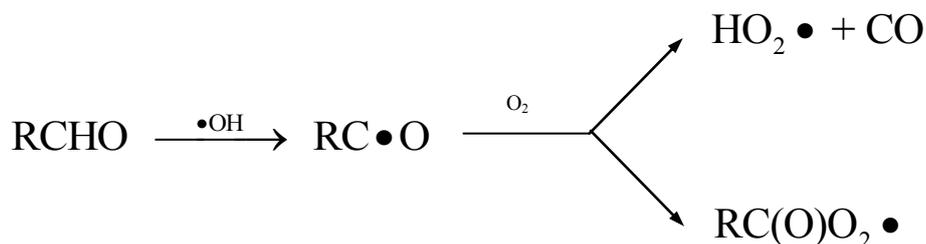


Figura. 4. Reacción modelo de un radical $\text{OH}\cdot$ con un COV aldehído

Los alcoholes alifáticos presentan reacciones de abstracción de hidrógeno con el radical hidroxilo dando lugar a aldehídos a través de reacciones secundarias. Los éteres presentan el mismo tipo de reacción con los radicales hidroxilo y nitrato generando radicales alquilo (Figura 5)

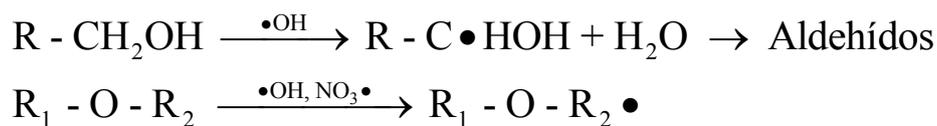


Figura. 5. Reacción modelo de un radical $\text{OH}\cdot$ con un COV alcohol y éter

1.1.3 EL n-HEXANO

En este trabajo se ha seleccionado n-hexano como molécula modelo por las siguientes razones:

- El n-hexano puro se utiliza en los laboratorios como solvente.
- En su mayoría, se utiliza en la industria mezclado con disolventes similares.
- El uso de este disolvente es muy variado: en la extracción de aceites y grasas tanto vegetales como animales, agentes limpiadores en la industria textil, en la imprenta, en la industria de muebles o en fabricación de calzado o piel, donde se usan pegamentos que contienen n-hexano [6,7].
- También existen productos como la gasolina, pegamentos de rápido secado o cemento de goma que contienen n-hexano.
- Se emplea además como líquido para termómetros de baja temperatura.
- El n-hexano es tóxico, puede ingresar al cuerpo humano por varias vías: por inhalación del vapor, a través de la piel y los ojos y por ingestión. La sintomatología dependiendo de las vías de exposición es la siguiente:

Inhalación: Vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náuseas, debilidad, pérdida del conocimiento.

Piel: Piel seca, enrojecimiento.

Ojos: Enrojecimiento, dolor.

Ingestión: Dolor abdominal.

El TLV del n-hexano, es decir, el valor límite umbral en el aire de n-hexano a la que pueden exponerse regularmente los trabajadores en una jornada laboral de 8 horas diarias y 40 horas semanales sin sufrir efectos adversos, es de 50 ppm [8].

Valor Límite Umbral-Promediado en el Tiempo (Threshold Limit Value-Time Weighted Average), definido por la Conferencia Gubernamental Americana de Higienistas Industriales (A.C.G.I.H.), define la concentración (en ppm y/o en mg/m^3) de una sustancia en aire a la que pueden exponerse regularmente los trabajadores durante una jornada laboral de 8 horas diarias y 40 horas semanales sin sufrir efectos adversos.

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.

El n-hexano (Figura 6) según su estructura, es un hidrocarburo alifático que pertenece a la familia de los alcanos o parafinas.

Se obtiene de la destilación a presión atmosférica de las fracciones del petróleo, en un intervalo de temperaturas entre 62 °C y 74 °C. En parte sale como la segunda fracción, que comprende los pentanos y hexanos, denominada éter del petróleo, y en parte como la tercera fracción denominada nafta ligera o ligroina, que engloba los hexanos, heptanos y octanos [9].

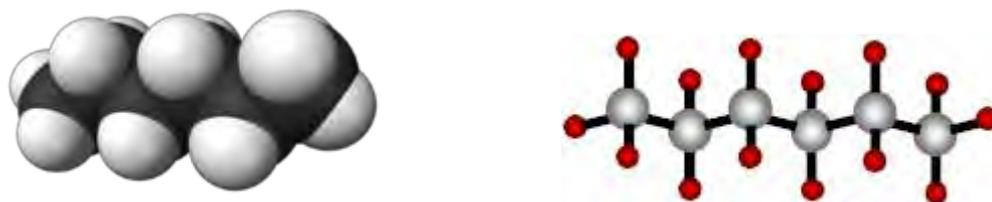


Figura 6. Molécula de n-hexano

Se presentan algunas de las propiedades físicas [8,9] del n-hexano:

Estado físico	Líquido
Color	Incoloro
Olor	A Gasolina
pH	No Aplicable
Viscosidad Dinámica (20 °C)	0,326 mPa.s
Cinemática (20 °C)	0,50 mm ² /s
Punto de Fusión	-94,3 °C
Punto de ebullición	69,0 °C
Temperatura de Ignición	240,0 °C
Punto de Inflamación	-22,0 °C
Límite de Exposición Bajo	1,0 % Vol
Alto	8,1 % Vol
Presión de Vapor	160,0 hPa
Densidad de Vapor Relativa	2,79
Densidad (20 °C)	0,66 g/cm ³
Solubilidad en agua (20 °C)	0,0095 g/L
Potencial de Bioacumulación	242 – 453

Una de las principales propiedades químicas del n-hexano es que puede reaccionar con oxidantes fuertes como cloro, bromo y fluor, originando peligro de incendio y explosión. Es altamente inflamable, lo que significa que puede arder en condiciones de normal temperatura.

La preparación técnica del hexano proporciona mezclas de entre el 20% y el 95%.

Con respecto al almacenaje se deben tomar ciertas precauciones como que el lugar donde se va a almacenar esté protegido contra incendios, separado de oxidantes fuertes y que sea fresco.

Las botellas de n-hexano deben estar bien cerradas y en un lugar fresco, para evitar la fuga de vapores del mismo.

1.1.4 TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE COV's [10]

El primer paso para eliminar COV's es conocer las causas y efectos de las emisiones: fuentes, vías, inventario, exposición y riesgo de las mismas (problemática).

La segunda medida a seguir en el tratamiento de COV es la captación de las emisiones ya que evita una dispersión desmesurada de los contaminantes y condiciona el tratamiento posterior. El criterio de selección de la tecnología en el tratamiento de COV depende en gran parte de la captación y concentración de los COV a tratar.

Después, una revisión de las operaciones, equipos y tecnologías disponibles, para identificar las oportunidades de reducir las emisiones mediante la sustitución o

modificación de los procesos y/o productos, y los sistemas adicionales de control de los mismos (resolútica). Las mayores fuentes de emisión estacionarias de VOCs son las industrias químicas, petrolíferas, de plásticos, alimentarias y otras, el uso de disolventes y productos químicos, y el tratamiento de residuos. Las medidas preventivas incluyen la reformulación de los productos de entrada (que es la única o la mejor opción viable en muchos casos, como los usos domésticos y los industriales a pequeña escala, en caso de ser posible), así como las mejoras en el proceso (desde la inspección y mantenimiento para evitar fugas, que es la medida más efectiva en algunos sectores como el petrolífero, hasta el rediseño completo de las instalaciones para minimizar los productos orgánicos residuales).

Cuando no son posibles o suficientes dichas actuaciones sobre los productos o los propios procesos, deben aplicarse los sistemas de control de final de tubería, que pueden clasificarse en *métodos separativos* (condensación, adsorción, absorción y membranas) y *destructivos* (oxidación térmica, química, fotolítica o biológica), y utilizarse en forma aislada o combinada.

Los factores que afectan a la selección de estas tecnologías de control de emisiones son la naturaleza y diversidad de los compuestos presentes, límites de inflamabilidad, presencia de contaminantes que no sean VOC, posibilidad de reutilización de los compuestos, temperatura, humedad y variabilidad del flujo y concentración de la corriente gaseosa.

En las tablas 1, 2, 3 y 4 se resumen las características de las diferentes tecnologías y en la figura 1 se representan los rangos de utilización típicos de los principales sistemas separativos.

TECNOLOGÍAS SEPARATIVAS [10]

- **Adsorción**

Se basa en la retención de los COV's sobre carbón activo que adsorbe los gases sobre su gran superficie activa. Esta tecnología se puede extender a otros adsorbentes como alúmina, gel de sílice o tamices moleculares de tipo zeolitas. El carbón activo es el adsorbente por excelencia por tener superficie microporosa permitiendo la adsorción del COV sobre los poros. Además es posible la regeneración parcial del carbón haciendo pasar una corriente de vapor de agua. El carbón que no regenera se debe reemplazar para su aplicación. En las cámaras de adsorción existen compartimientos de adsorción y regeneración que trabajan alternativamente para una depuración continua.

El sistema de operación requiere aire sin polvo y con humedad no muy elevada con el objetivo de alargar en la medida de lo posible la vida media del carbón activo. La tecnología de adsorción con carbón es muy útil cuando es indispensable la recuperación y reutilización de los compuestos. También se aplica en caso de mezclas heterogéneas poco concentradas y difíciles de eliminar por otras técnicas. La adsorción mediante carbón activo normalmente se emplea para concentraciones de COV de hasta 10 g/Nm^3 con una eficiencia del 99 %.

- **Absorción**

Se basa en la transferencia de materia de determinados compuestos de la corriente gaseosa a un líquido no volátil. Estos sistemas se clasifican por el tipo de absorbente utilizado (agua, aminas, sosa cáustica, hidrocarburos con alto punto de ebullición).

La elección del absorbente depende de la solubilidad de los compuestos orgánicos gaseosos y del coste del absorbente.

La absorción ocurre cuando la concentración de las especies orgánicas en la fase líquida es menor que la de equilibrio. El gradiente de concentración entre ambas fases fuerza el paso de las sustancias de una fase a otra.

Este tipo de procesos consigue eficacias muy altas para corrientes muy diluidas cuando el compuesto orgánico es altamente soluble en el absorbente.

Los equipos que suelen emplearse para este tipo de procesos son: torres de relleno, lavadores tipo Ventura, cámaras spray y torres de platos o bandejas, siendo los más aceptados la columna de platos y torre de relleno. Ésta última consigue buenos resultados con compuestos de baja solubilidad debido al alto tiempo de residencia del gas, pero no son adecuados cuando la velocidad del flujo de líquido es baja porque el grado de mojado del empaquetado es insuficiente, ni tampoco cuando existe materia particulada en la corriente gaseosa que pueda bloquear el lecho.

En general la técnica de absorción no se aconseja para operaciones discontinuas por su lenta puesta en marcha, pero sí es interesante para corrientes con alto contenido en humedad (>50% HR).

- **Condensación criogénica**

Se aplica en el caso de que los COV tengan un punto de ebullición alto (>50 °C) o punto de congelación relativamente alto (>-150 °C) y cuando sea de interés económico su recuperación. La técnica consiste en licuar o congelar los COV para separarlos de la corriente de aire. La concentración de los COV debe ser relativamente alta (> 5 g/Nm³) y el producto líquido que se obtiene se procesa posteriormente para separar los distintos compuestos y el agua.

La técnica en síntesis consiste en hacer pasar la corriente de aire contaminado a través de una corriente de nitrógeno líquido que ocasiona un enfriamiento hasta una temperatura de consigna que está en función de los compuestos a licuar o congelar. Una vez conseguida la congelación se detiene el proceso y se procede a la licuación de los compuestos recuperados por lo que el sistema dispone de dos unidades de intercambio térmico: una enfría y congela y la otra licua.

La condensación criogénica es una técnica flexible frente a las variaciones de caudal, composición o concentraciones pero la desventaja es que el sistema de separación es costoso y su empleo se justifica sólo en el caso de recuperación de COV de alto valor.

- **Membranas**

Una membrana puede ser definida como una barrera que permite el paso selectivo de algunos componentes de una mezcla modificando la composición de la corriente fluida que la atraviesa. La separación selectiva tiene lugar debido a un gradiente de presiones, gradiente de concentraciones o potencial eléctrico; esto es lo que se conoce como fuerza motriz.

Las principales aplicaciones de las membranas son los procesos de separación, tales como ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y permeación de gases, presentando numerosas ventajas: simplicidad del proceso (bajas temperaturas y

bajos requerimientos de energía), bajos costes de instalación y tiempos de operación inferiores a los de otros procesos. Sus principales inconvenientes son: introducen una resistencia adicional a la transferencia de materia y el mayor coste que un lecho fijo.

A pesar de que su principal uso está orientado a procesos de separación, últimamente se está estudiando en el campo de catálisis [11-12]. En este contexto se puede definir una membrana como un dispositivo selectivo a la permeación de ciertos reactantes y/o productos de reacción.

TECNOLOGÍAS DESTRUCTIVAS TÉRMICAS

• Oxidación Térmica o Incineración Recuperativa y Regenerativa

La incineración es con mucho el método destructivo más importante en la actualidad, ya sea por vía térmica simple (a temperaturas de 700-850 °C y tiempos de residencia de 0,5-2 s para los VOCs más comunes, con eficiencias de destrucción del 95 al 99,9%) o catalítica (con metales u óxidos que rebajan las temperaturas y tiempos de oxidación a unos 400-700 °C y 0,1 s, alcanzándose una destrucción del 90- 99%). Pueden producirse unas corrientes contaminadas secundarias, que son tratadas en torres de lavado químico. Los sistemas de incineración constan de tres subsistemas básicos: el quemador (combustible auxiliar para iniciar-mantener la reacción), la cámara de oxidación (cilíndricas y resistentes a la temperatura) y el economizador de calor de los gases depurados para precalentar la corriente de entrada (cambiador primario) u otros propósitos como generar vapor (secundario).

Los dos tipos básicos de intercambiadores primarios dan lugar a los sistemas regenerativos (menores costes de operación) y a los recuperativos (intercambiadores gas-gas, generalmente de placas o carcasa y tubos, más simples y con menor inversión, pero con una eficiencia térmica limitada a un máximo del 70%).

Los intercambiadores de placas son más pequeños y baratos, pero los de tubos son más fáciles de limpiar (para gases sucios). Los sistemas regenerativos operan con dos lechos paralelos de material absorbente y resistente térmico, que almacenan el calor de los gases calientes de la cámara de combustión y lo ceden a la corriente fría de entrada de forma alternativa, invirtiéndose el flujo ascendente (15-60 ciclos/h) mediante válvulas especiales o cilindros rotatorios partidos. Alcanzan eficiencias térmicas superiores al 90%, lo que permite trabajar con bajo o nulo consumo de combustible para grandes volúmenes y bajas concentraciones de COVs. Las cámaras de combustión suelen ser cortas y anchas, ya que el sentido de flujo es alternante. Los sistemas catalíticos se disponen en soportes de lecho fijo o estructuras monolíticas, y repercuten en un ahorro de energía, permiten trabajar con menor cantidad de O₂ y se obtienen muy bajos niveles de formación de NO_x. Se pueden emplear cuando los flujos o concentraciones son variables. Su principal inconveniente son los costes y envenenamiento del catalizador; por ello puede ser el método más interesante sólo para corrientes limpias de partículas, metales pesados, compuestos sulfurados, clorados, de alto peso molecular, etc. La actividad oxidativa del catalizador puede describirse mediante curvas conversión/temperatura con tres zonas: de limitación cinética, activación y transferencia de masa. El sistema catalítico debe optimizarse en función de los requisitos de aplicación diseñando correctamente sus componentes: substrato, soporte y catalizador (actividad, superficie específica, estabilidad, ensuciamiento y pérdidas de presión).

Tabla 1. TECNOLOGÍAS SEPARATIVAS [10]

Tecnología	Rango Conc. (ppm)	Rango Capac. (m³/h)	% Eficiencia	Productos Obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Adsorción	20-5000	100-60000	90-98	Carbón contaminado Orgánicos recogidos	Alta eficiencia por lo que el producto recuperado puede compensar los costos anuales de operación Puede emplearse como concentrador en conjunción con otro tipo de tecnología de control. Aplicable para corrientes muy poco concentradas. Bajos costos de operación.	No aplicable para altas temperaturas o alta humedad relativa. Cetonas, aldehídos y ésteres pueden obstruir los poros del carbón y disminuye la eficiencia. Necesita regenerar el lecho. Puede necesitar prefiltrar el gas de alimentación. Ineficiente para corrientes fácilmente inflamables.
Absorción	500-5000	2000-100000	95-98	Partículas capturadas Aguas residuales	El producto recuperado puede compensar los costos de operación. Bajas pérdidas de presión. Bajo consumo de energía.	No es eficiente para bajas concentraciones o pequeños flujos. El producto recuperado puede necesitar ser separado. El relleno puede obstruirse debido a las partículas de la corriente a tratar. Dificultades en el diseño, por los datos de equilibrio.
Condensación	>5000	100-20000	50-90	Condensado	El producto recuperado puede compensar los costos de operación. Se recuperan los productos puros. Aplicable para altas concentraciones	No recomendable para compuestos con puntos de ebullición < 45°C. Altos costos de energía. Baja o mediana eficiencia. No aplicable para bajas concentraciones. Requiere flujos y concentraciones constantes.
Membranas	>1000	--	90-99 % (combinación + compresión)	Corriente de VOC Condensado (si hay condensación previa)	Es independiente de las variaciones de flujo y concentración de la alimentación. Grandes eficiencias (con condensación)	Necesita combinarse con otras tecnologías. Dificultad de n la construcción de membranas.

Tabla 2. TECNOLOGÍAS DESTRUCTIVAS TÉRMICAS [10]

Tecnología	Rango Conc. (ppm)	Rango Capac. (m³/h)	% Eficiencia	Productos Obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Oxidación Térmica Recuperativa	100-2000	1000-100000	95-99+	Productos de combustión	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Bajos costos de mantenimiento.	Se requiere combustión auxiliar en la mayoría de los casos. Posible regeneración de NO _x Posibilidad de combustión incompleta, Recuperación energética aproximada del 60 % Requiere tratamientos adicionales para los compuestos halogenados.
Oxidación Térmica Regenerativa	100-2000	1000-100000	95-99+	Productos de combustión	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Bajos costos de mantenimiento. Alta recuperación energética 40% aprox. Autotermicidad en muchos casos.	Mayor costo del intercambiador debido sobretodo al sistema de control. Mayor costo de inversión. Altas pérdidas de presión. Posible envenenamiento del catalizador. Costo de reposición del catalizador. Posiblemente no compatible con compuestos halogenados.

Tabla 3. TECNOLOGÍAS DESTRUCTIVAS CATALÍTICAS [2,10]

Tecnología	Rango Conc. (ppm)	Rango Capac. (m³/h)	% Eficiencia	Productos Obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Oxidación Catalítica Recuperativa	100-2000	1000-100000	90-99+	Productos de combustión	<p>Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Reduce los costos de combustión y de operación comparado con la oxidación térmica, No formación de NOx debido a que se opera a menor temperatura. Menores tamaños de equipos que los térmicos.</p>	<p>Se requiere combustión auxiliar en la mayoría de los casos. Recuperación energética aproximada del 60% Mayor costo de inversión que en los térmicos. Posible envenenamiento del catalizador. Costo de reposición del catalizador. Posiblemente no compatible con compuestos halogenados.</p>
Oxidación Catalítica Regenerativa	100-2000	1000-100000	90-99+	Productos de combustión	<p>Alta recuperación energética, alrededor del 90%. Autotermicidad en la mayoría de los casos Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Reduce el costo de combustión y de operación comparado con la oxidación térmica y la catalítica recuperativa. No formación de NOx debido a que se opera a menor temperatura. Menores tamaños de equipos que los térmicos.</p>	<p>Mayor costo del intercambiador debido sobretodo al sistema de control. Mayor costo de inversión. Altas pérdidas de presión. Posible envenenamiento del catalizador. Costo de reposición del catalizador. Posiblemente no compatible con compuestos halogenados.</p>

Tabla 4. OTRAS TECNOLOGÍAS DESTRUCTIVAS [2,10]

Tecnología	Rango Conc. (ppm)	Rango Capac. (m³/h)	% Eficiencia	Productos Obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Oxidación ultravioleta	(sólo se ha probado a escala de laboratorio)	(sólo se ha probado a escala de laboratorio)	>99% a escala de laboratorio	Productos de combustión Compuestos intermedios de oxidación.	Alta eficiencia, al menos a escala de laboratorio y planta piloto. Los lechos de carbón activo que retienen los VOC residuales no oxidados, pueden regenerarse con el mismo oxidante empleado en el reactor (oxígeno activo) por lo que también son oxidados.	No aplicable para altas temperaturas o alta humedad relativa. Cetonas, aldehídos y ésteres pueden obstruir los poros del carbón y disminuye la eficiencia. Necesita regenerar el lecho. Puede necesitar prefiltrar el gas de alimentación. Ineficiente para corrientes fácilmente inflamables.
Tecnologías basadas en plasma	(sólo se ha probado a escala de laboratorio)	(sólo se ha probado a escala de laboratorio)	>99% a escala de laboratorio	Productos de combustión	Alta eficiencia, al menos a escala de laboratorio y planta piloto. Se puede trabajar a muy bajas temperaturas. Especialmente interesante para oxidar compuestos orgánicos halogenados.	Alto costo de la instalación. Sólo se ha desarrollado modelos a escala de laboratorio. Dificultad para mantener el estado de plasma continuamente.
Biofiltración	Bajas concentrac.	Limitados únicamente por el espacio disponible para el lecho	>99%	Productos de oxidación. Microorganismos nuevos. Biomasa muerta,	Muy barata, sobre todo para masas de aire a temperatura ambiente y bajas concentraciones de VOC. Alta eficiencia con el biofiltro adecuado. Bajos costos de operación. Segura	No existen criterios, métodos o normas para el diseño. Cada biofiltro debe diseñarse en base a investigaciones de laboratorio y pruebas en planta piloto. El comportamiento de los microorganismos es poco conocido e impredecible. Difícil de obtener modelos matemáticos.

TECNOLOGÍAS DESTRUCTIVAS CATALÍTICAS

• Oxidación Catalítica

La oxidación o combustión catalítica, ya sea total o parcial, es una alternativa eficiente para el tratamiento de COV's usando catalizadores en el interior de una cámara (combustor catalítico) sobre los cuales el proceso de combustión se realiza total o parcialmente. La selección de un catalizador adecuado para un proceso de combustión específico permite disminuir la energía de activación respecto a la oxidación térmica y por lo tanto alcanzar velocidades de reacción a temperaturas inferiores, lo que permite de alguna manera el ahorro de energía. Las ventajas de un combustor heterogéneo son: la alta eficiencia de eliminación para concentraciones bajas de COV's, el bajo consumo de energía, las pequeñas dimensiones de la unidad de depuración y la muy baja producción de contaminantes secundarios (CO, NO_x). Las limitaciones del proceso catalítico son: los fenómenos de envenenamiento, la desactivación superficial por partículas sólidas suspendidas, la sensibilidad térmica y los procesos por transferencia de masa.

La Figura 7 muestra un esquema usual de un combustor catalítico, que consiste básicamente de un lecho catalítico por el que circula una corriente de aire/COV premezclado. Por ejemplo un catalizador de óxido de manganeso (IV) utilizado para la oxidación catalítica de etilmetilcetona (MEK) a 300 °C

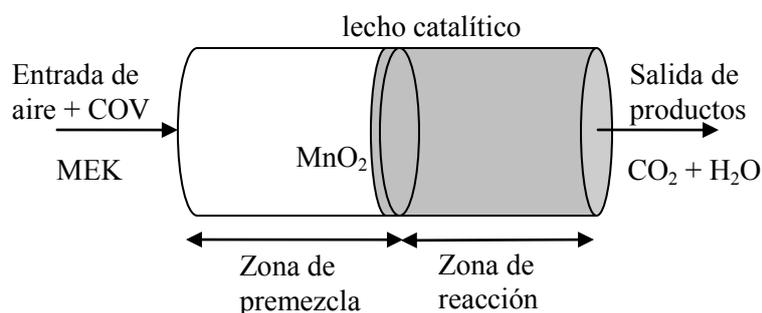


Figura 7. Esquema de un combustor catalítico

En la primera zona del lecho donde la temperatura es baja, la cinética controla la velocidad global del proceso y la actividad específica del catalizador es muy importante; para temperaturas mayores (altas concentraciones de COV o catalizadores más activos) la transferencia de materia se convierte en la etapa limitante.

La forma que puede adoptar un catalizador en el combustor catalítico es variada: pellet, tubo, monolito, fibra, etc.

1.2 CATALIZADORES COMBUSTORES MÁS COMUNES [44]

Un sistema catalítico se compone de un material activo (catalizador), de un soporte (sustrato, washcoat) y de promotores. La selección de un sistema adecuado para la combustión de COV estará en función de la eficacia que presenta en la reacción de oxidación y por lo tanto del éxito del método de eliminación de los contaminantes en

una corriente gaseosa. Según Prasad y col. [13] las propiedades que deben reunir los catalizadores de combustión son:

- ✓ la temperatura de ignición de la mezcla aire-COV debe ser lo más baja posible,
- ✓ la actividad del catalizador debe ser lo suficiente para asegurar la combustión completa a bajas temperaturas,
- ✓ el soporte debe reunir las propiedades de estabilidad térmica y morfológica además de conservar una buena área superficial en régimen de altas temperaturas y finalmente
- ✓ el sistema catalítico debe garantizar una operación estable durante prolongados periodos de tiempo a temperaturas elevadas y producir una combustión completa sin emisión de contaminantes secundarios.

En resumen, el combustor catalítico debe cumplir en lo posible tres condiciones básicas: actividad, estabilidad y selectividad a productos de combustión total.

Existen varios tipos de catalizadores aplicados en la combustión de COV: metales nobles, óxidos metálicos [14], perovskitas y otros materiales [15-16]. El mecanismo de la reacción dependerá del tipo de catalizador aplicado. En el caso de la combustión total el oxígeno se encuentra en exceso por lo que su concentración se puede considerar constante y el mecanismo global depende sólo de la concentración del COV.

1.2.1 METALES NOBLES

Las reacciones de combustión de COV's se realizan sobre metales nobles por su alta eficiencia respecto a otros materiales. Los metales nobles frente a los óxidos metálicos son generalmente más activos por su mayor actividad específica, mayor resistencia a la pérdida de actividad a temperaturas por debajo de los 500 °C y una menor desactivación por azufre. Como desventaja, los metales puros representan una rápida sinterización a temperaturas en el orden de 500 a 900 °C. La dispersión de éstos sobre un soporte adecuado aumenta no solo la actividad por aumento de la superficie activa sino también la estabilidad térmica (resistencia a la sinterización) por la interacción con el sustrato.

Los metales nobles más usados en combustión catalítica son el Pt y Pd y en caso muy específicos se usan los demás metales ya que las altas temperaturas aplicadas en las reacciones de combustión ocasionan sinterización, pérdida por volatilidad y oxidación irreversible de los otros metales, sin olvidar la escasez y el alto costo de los otros metales hacen prácticamente del Pt y Pd los catalizadores más aplicados en combustión catalítica [17].

En general, el mecanismo de oxidación sobre metales nobles es diferente del correspondiente sobre óxidos metálicos. Mazzarino y col. recopilaron los modelos cinéticos aplicados a combustión catalítica basados en el ajuste de datos experimentales en la combustión del benceno, estireno, etilbenceno, tolueno, etanol puros y en mezclas [18]. Como primer modelo se propone el de Mars-Van Krevelen o tipo redox que considera el COV en reacción con un centro activo oxidado para dar productos oxidados y un centro reducido. El centro reducido vuelve a ser un centro oxidado por el O₂ de fase gas. Como segundo modelo se propone el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que considera la adsorción de los reactantes O₂ y COV sobre distintos tipos de centros. Una variante de este mecanismo es considerar la adsorción de ambas especies sobre el mismo tipo de centros. Un tercer modelo, el de Eley-Rideal, poco frecuente, considera

la reacción de una especie quimisorbida sobre un centro activo con otro reactivo presente en fase gas.

1.2.2 ÓXIDOS METÁLICOS SIMPLES

Los catalizadores de óxidos metálicos están definidos como aquellos óxidos de los metales correspondientes a los grupos IB a VIII B de la Tabla Periódica. Estos óxidos se caracterizan por tener una alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Estos catalizadores son generalmente menos activos que los metales nobles soportados pero tienen la ventaja de ser más resistentes al envenenamiento y su bajo costo. Esta resistencia al envenenamiento podría deberse a la gran área superficial activa que posee comparado al soporte del metal noble.

Los óxidos metálicos se clasifican de varias formas. Según Golodets [19] los óxidos metálicos se clasifican según su estabilidad en:

- Los más estables ($\Delta H^\circ_{298} > 65$ kcal/mol de O) son los óxidos de los metales alcalinos, alcalinotérreos, algunos metales de transición como Sc, Ti, V, Cr, Mn, los actínidos, Ge, In, Sn Zn y Al.
- Los óxidos con estabilidad intermedia ($\Delta H^\circ_{298} = 40-65$ kcal/mol de O) que comprende a los óxidos de Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb.
- Los óxidos menos estables ($\Delta H^\circ_{298} < 40$ kcal/mol de O) son los óxidos de los metales nobles como Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au y Ag.

Sobre la base de su conductividad los óxidos metálicos se clasifican en:

- Semiconductores tipo “p”

Los de tipo “p” son deficientes en electrones en la celda y conduce electrones por medio de “huecos” positivos. Estos óxidos son generalmente activos como catalizadores de oxidación.

- Semiconductores tipo “n”

Los semiconductores tipo “n” son inactivos como catalizadores en reacciones de oxidación debido a que la conductividad se debe a electrones “cuasilibres” debido a la existencia de un exceso de electrones en su celda y por lo tanto poca movilidad electrónica. La única excepción es el V_2O_5 . Una aplicación de esta clasificación es que los óxidos tipo “n” pierden oxígeno con facilidad calentando en aire mientras los de tipo “p” gana oxígeno. Esto fue demostrado cuantitativamente por Fierro y col. [20] midiendo el oxígeno desorbido de varias clases de óxidos y se comprobó que cuanto menos estable es el óxido tanto más fácilmente la superficie es reducida para formar sitios de adsorción de oxígeno.

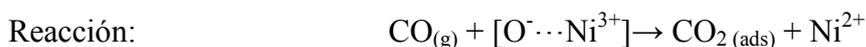
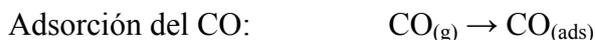
- Aislantes.

Los aislantes tienen muy baja conductividad debido a la estricta estequiometría de la relación Metal - O en la celda y por lo tanto muy baja movilidad electrónica y son inactivos como catalizadores, sin embargo esta propiedad se puede usar para emplearlos como soportes catalíticos (por ejemplo SiO_2).

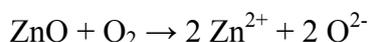
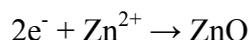
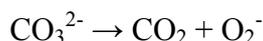
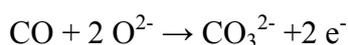
Los óxidos tipo “p” son desde este punto de vista los más activos pues la adsorción del O ocurre más fácilmente debido a que los electrones pueden ser removidos con facilidad de los cationes metálicos para formar especies activas como el ion peróxido, O^{1-}

mientras que en los de tipo “n” este mecanismo no puede ocurrir. Como ejemplo se puede presentar la oxidación del CO en presencia de NiO (tipo p) y ZnO (tipo “n”) que se describe en el trabajo de Bond [21]:

Mecanismo sobre NiO ocurre vía peróxido, O¹⁻



Mecanismo sobre ZnO ocurre via el O²⁻ de la celda



En la última reacción se regenera el oxígeno de la estructura de celda.

Como se puede observar en el primer caso la oxidación es más profunda debido a que las especies O¹⁻ son más reactivas que los O²⁻, por lo que los óxidos tipo “p” son más activos como catalizadores de oxidación.

En general una actividad oxidante alta requiere que los iones metálicos puedan asumir mas de un estado de oxidación y puedan participar en ciclos de oxidación – reducción. La transición de los estados iónicos debe ocurrir con el suficiente potencial electroquímico (aspecto termodinámico) y la transición entre dichos estados realizarse con la suficiente velocidad (aspecto cinético) [22].

En los últimos años se han aplicado diversos catalizadores basados en los óxidos de metales de transición en la eliminación de COV's, por ejemplo CuO, Mn_xO_y, Co₃O₄, Cr₂O₃, Fe₂O₃, CeO₂ y NiO. En este trabajo se han seleccionado óxidos metálicos basados en óxidos de Fe y Mn para el estudio de combustión de n-hexano.

Estudios previos con el óxido de hierro han demostrado su efectividad como catalizador en la combustión de metano en un reactor de lecho fijo y membranas (Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza) [23-24], pero para la eliminación de COV's sólo se han encontrado algunas aplicaciones como soportes de metales nobles [25-26] y en sistemas bimetalicos como Fe₂O₃/ZrO₂ para la eliminación de NO en presencia de hidrocarburos [27]. Por tanto, el desarrollo de catalizadores másicos y soportados basados en óxidos de hierro ofrece mucho interés por su carácter innovador.

El óxido de manganeso es un material que ha sido ampliamente estudiado en los últimos años en la oxidación de COV's [28] ya sea como óxido individual o dopado con algunos aditivos para mejorar su eficiencia. Por ejemplo Lahousse y col comparan la actividad del γ-MnO₂ con Pt/TiO₂ en la eliminación del benceno, etilacetato y n-hexano [29] y muestra que el óxido metálico es mas eficiente e incluso es menos sensible al efecto de las interferencias entre los COV's de una mezcla reaccionante; Baldi y col. han realizado un estudio sistemático de catalizadores basados en óxidos de manganeso, Mn₃O₄, y muestra que estos son eficientes y estables para la eliminación de COV's operando en exceso de oxígeno a temperaturas menores de 400 °C; Gandia y col. han estudiado la eficiencia de Mn₂O₃ y Mn₃O₄ dopados con aditivos ácidos y básicos en la

combustión de la acetona y MEK [30] y sus resultados han mostrado que la presencia de aditivos básicos ha favorecido la actividad de los catalizadores mientras que iones ácidos han presentado un efecto negativo.

1.2.3 ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS Y PEROVSKITAS

Los óxidos ternarios del tipo ABO_3 , en los que A es un catión grande tal como un metal alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por huecos octaédricos, típicamente un metal de transición, suelen encontrarse con frecuencia con la estructura de la perovskita, tal como se muestra en la Figura 8. [31]

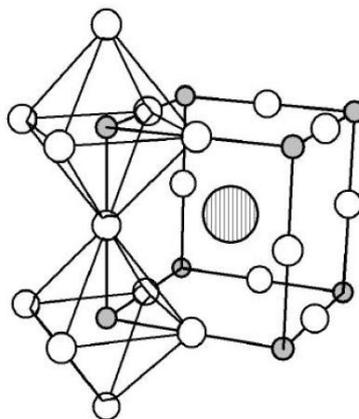


Figura 8. Estructura de la perovskita ideal, ABO_3 . (A = círculo grande rayado, B = círculos pequeños grises; O = círculos vacíos)

Una amplia variedad de óxidos adopta esta estructura, tanto en la simetría cúbica simple mostrada en la Figura 8 como en estructuras que presentan algún grado de distorsión, y por tanto, tienen una menor simetría. Además, muchos óxidos más complejos forman estructuras en las que se pueden encontrar capas o bloques perovskíticos, intercalados (sandwich) entre otras unidades básicas estructurales. Para la perovskita ideal los cationes A y B deben estar en contacto con los iones O^{2-} vecinos más próximos y desviaciones de la simetría ideal podrían esperarse cuando esta condición no se cumple.

Dada esta versatilidad composicional, las propiedades químicas y físicas de los materiales con estructura de perovskita son igualmente muy diversas. Una consecuencia directa de este amplio espectro es también su gran utilidad en muy diversas aplicaciones tecnológicas.

El interés por óxidos del tipo perovskita como catalizadores fue empezado por Parravano [32], quien estudió un efecto catalítico de la magnetita del lantano y estroncio en la oxidación de CO. Los óxidos del tipo perovskita han sido investigados extensamente en la combustión catalítica de VOCs. De hecho, la estructura del tipo perovskita es térmicamente más estable en un rango amplio de presiones parciales de oxígeno y más resistente al envenenamiento que los óxidos simples. Recientemente óxidos de este tipo han sido propuestos para la destrucción catalítica de emisiones de clorados [33].

Schneider et al. [34] investigaron la oxidación total de colorometano, 1,2-diclorometano sobre diferentes perovskitas, evidenciando que sobre la perovskita $LaMnO_3$ pequeñas cantidades de subproductos pueden ser formadas. Sinquin et al. [35] probaron varias

perovskitas del tipo ABO_3 ($A = \text{La, Sm, Gd}$; $B = \text{Co, Mn, Fe, Cr}$) en la destrucción de los COV clorados, éstas probaron ser termodinámicamente resistentes ante el agua y el dióxido de carbono incluso a altas temperaturas.

Aparte, la amplia variedad de combinaciones de A y B permite la formación de muchas estructuras cristalinas que pueden mostrar diversas propiedades catalíticas, como por ejemplo la facilidad de disposición de oxígeno.

1.3 SOPORTES DE CATALIZADORES COMBUSTORES

Una arcilla se define en forma general, como un material terroso, de baja granulometría y que presenta plasticidad cuando es mezclado con cierta cantidad de agua [36]. Las arcillas están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas ($< 2 \mu\text{m}$) denominadas “minerales de arcilla”, de naturaleza inorgánica, compuesta principalmente por Si, Al, H_2O y, frecuentemente, cantidades apreciables de Fe y metales alcalinos y alcalino- térreos. Además de minerales, una arcilla puede contener materia orgánica y otros compuestos no cristalinos o amorfos.

Las arcillas representan un grupo de minerales que reúne una serie de compuestos fundamentalmente **filosilicatos** cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a $2 \mu\text{m}$) [37].

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos [38]:

Grupos tetraédricos: principalmente Si^{4+} y ocasionalmente Al^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+}

Grupos octaédricos: principalmente Al^{3+} y ocasionalmente Mg^{+2} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} con un cierto grado de sustitución isomórfica.

Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando planos de tetraedros y octaedros. Cuando un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de un plano tetraédrico y uno octaédrico se denomina de tipo 1:1, de dos tetraédricos y uno octaédrico del tipo 2:1, como se muestra en la Figura 9.

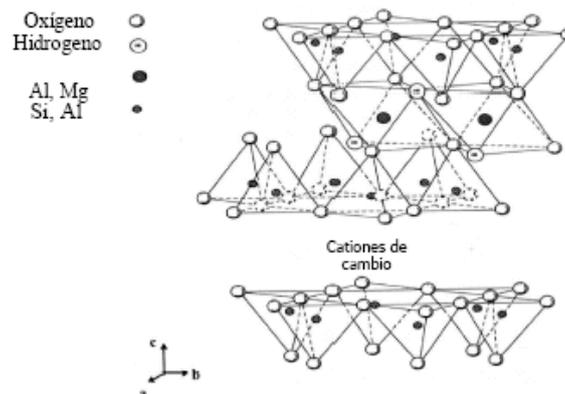


Figura 9. Estructura laminar de las bentonitas

Propiedades Fisicoquímicas de las Arcillas

Las principales propiedades fisicoquímicas de interés industrial de las bentonitas son ciertas características fisicoquímicas que las convierten en materiales únicos. Destacan [39]:

- La gran capacidad para formar geles con agua, de gran viscosidad y tixotropía, a bajas concentraciones de sólidos.
- La alta superficie específica
- La alta carga laminar.
- La alta capacidad de cambio, cuyos cationes fácilmente pueden ser sustituidos por otros.
- La alta capacidad de hinchamiento de las láminas.
- La interacción con compuestos orgánicos.

La capacidad de intercambio iónico de las bentonitas es grande y permiten reemplazar los cationes de compensación por cualquier tipo de especie iónica. Sin embargo, las bentonitas naturales tienen relativamente poca superficie de contacto y la estructura es inestable en presencia de agua generando su hinchazón. Después de la deshidratación debajo de 120 °C. la estructura puede restaurarse en su estado original, sin embargo a temperaturas más altas, la deshidratación puede hacer colapsar la estructura de manera irreversible y pierde su capacidad de adsorción. Existen 2 formas de activar las arcillas, por termoacidez y por pilaramiento.

Termoacidez o activación ácida mediante este tratamiento químico se remueven los iones que se encuentran en las interláminas como sodio, magnesio y calcio, intercambiándolos por iones hidrógenos, de esta manera se produce un cierto grado de ataque a la estructura reticular conteniendo sílice y alúmina, la que además de permitir eliminar parte de las impurezas que contiene la arcilla, introduce al mismo tiempo un nivel de acidez aceptable y le confiere propiedades texturales adecuadas para su uso como adsorbente.

Las características más importantes que tiene que tener una arcilla para ser utilizada como adsorbente las podemos separar en dos grandes grupos: a) características estructurales o sea su composición química, tanto de “bulk” como superficial y su distribución espacial, donde se utilizan técnicas como Difracción de Rayos-X, Espectroscopía de Infrarrojo, y distintos tipos de análisis térmicos, entre otras y b) texturales, referente a su superficie específica y porosidad, utilizando en este caso técnicas como la adsorción-desorción de Nitrógeno y Porosimetría de Hg. [36]

Arcillas Pilaradas

Las limitaciones de uso de las arcillas debido a la deshidratación y deshidroxilación de su estructura fue resuelta por intercalación de complejos catiónicos de gran tamaño (oligómeros) que actúan como “pilares” de la estructura, manteniéndola “abierta” a temperaturas superiores a 200 °C (Figura 10). De estas ideas surge el concepto de arcillas apilaradas o **PILC's** (pillared interlayer clays). El pilar sostiene las láminas y las “galerías” obtenidas forman una red de microporos [40]. Estos materiales, conocidos

como arcillas apilaradas (**PILC's**), presentan una distribución homogénea de microporosidad, con poros desde 4 a 9 Å, dependiendo del tipo de pilares, lo que les hace capaces de adsorber y transformar moléculas grandes. El pilar influye en el espacio interlaminar, mientras que la frecuencia de pilares lo hace en la anchura del poro.

El sistema poroso que resulta en las PILC's tiene muchas de las características de las zeolitas convencionales, pero a éstas se suma la gran ventaja de tener mayores dimensiones de poro (6-40Å), pudiendo variar el tamaño del pilar o el espacio entre los pilares, o ambos, por lo que de forma teórica se puede ajustar el tamaño de poro para una aplicación determinada. El interés surge esencialmente de la posibilidad de controlar la química de superficie (acidez) y la micro textura (área superficial, micro y mesoporosidad) de los materiales sintetizados.

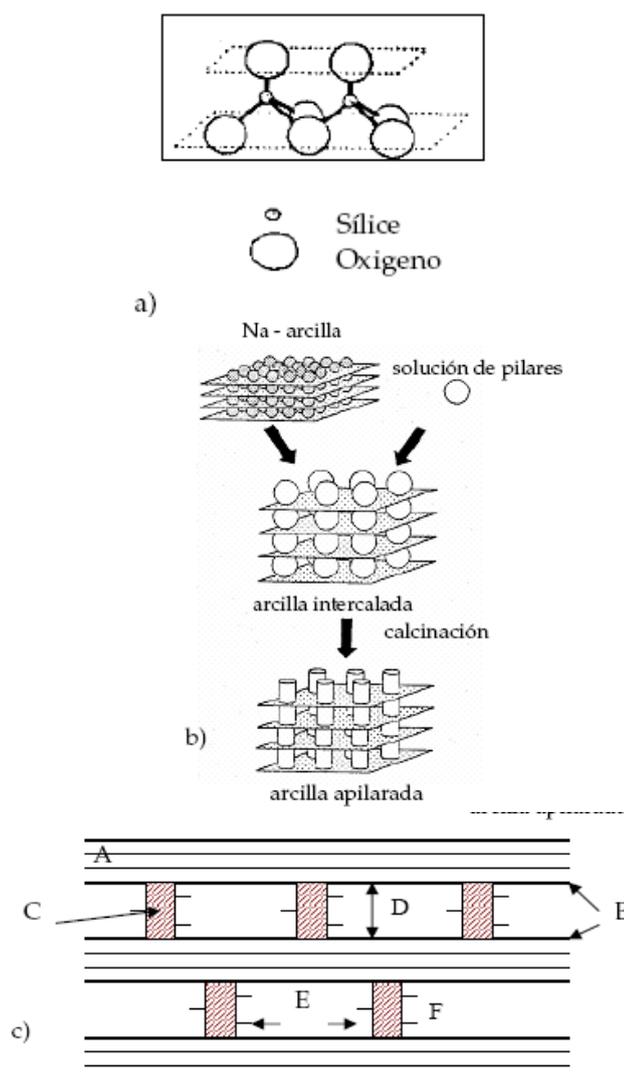


Figura 10. Esquemas de: a) y b) estructura pilarada; c) A - unidad laminar de la esmectita; B - superficie interna; C - unidad del pilar; D - espacio interlaminar; E - distancia lateral (interpilar); F - grupo funcional.

La síntesis de las arcillas apilaradas comprende dos pasos esenciales: Un cambio catiónico de la arcilla por hidroxilaciones poliméricas y una calcinación capaz de transformar los hidróxidos en óxidos anclados a la lámina de la arcilla.

Los parámetros más importantes que afectan a la formación y a las propiedades de los cationes polinucleares son: la concentración del ión metálico, la basicidad o el grado de hidrólisis, la temperatura de preparación, el tiempo y la temperatura de envejecimiento, el tipo de contra-ión utilizado y el método de preparación.

En las primeras síntesis que se realizaron de esmectitas apicaradas partiendo de esmectita, se usaron varios tipos de cationes como agentes de apilamiento, entre ellos: Iones de alquilamonio, que se descomponen por debajo de 250 °C, complejos quelato de metales, que se descomponen antes de los 450 °C, utilizando cationes polioximetálicos (métodos más utilizados en la actualidad).

Las arcillas apilaradas tienen características fisicoquímicas muy interesantes: espaciados basales de aproximadamente 18 Å, áreas superficiales específicas de 150 a 350 m²/g, diámetros de poro de 4-9 Å, propiedades todas adecuadas para la adsorción de hidrocarburos. Estas arcillas son materiales con alta estabilidad térmica, porosidad alta y controlable acidez Brønsted y Lewis (esta última más acusada) y alta superficie específica.

La ventaja de los **PILC's** frente a catalizadores convencionales es la variedad de características estructurales respecto al tipo de pilar y al método de preparación [41]. En muchos procesos catalíticos, la estructura porosa del catalizador juega un rol importante en la actividad, selectividad y vida útil del catalizador, por ejemplo en la reducción selectiva del NO, la alteración de la estructura porosa del catalizador mejora la actividad y la tiorresistencia [42-43]. La variedad de características físicas y estructurales de los **PILC's** respecto a la naturaleza del pilar y el método de preparación ofrece una amplia gama de aplicaciones catalíticas comerciales en el futuro cercano.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Programa CYTED, “Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción”, **Noviembre 2008**
- [2] Doménech X. “*Química de la contaminación*”. Miraguano S. A. Ediciones, Madrid, p. 23-84 **(1999)**
- [3] www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-574-3/html/kap06_eng.htm (consultado el 29 de marzo del 2012)
- [4] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. *Fichas Internacionales de Seguridad Química*, España.
- [5] Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmosph. Environ.* v. 34, p. 2063-2101 **(2000)**
- [6] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0279.pdf> (consultado el 8 de enero del 2012)
- [7] <http://www.medterms.com/script/main/art.asp?articlekey=19085> (consultado el 8 de enero del 2012)
- [8] Ficha de Datos de Seguridad MERCK 104374, <http://assets.chemportals.merck.de/documents/sds/emd/esp/es/1043/104374.pdf> (consultado el 8 de enero del 2012)
- [9] Kirk Othmer, 12, p. 870 **(1995)**
- [10] De La Fuente Garcia D, Gutierrez Martin Y. F., *INGENIERIA QUIMICA - ABRIL 1998*
- [11] Chun Zhang, Zhou Hong, Jinxian Chen, Xuehong Gu, Wanqin Jin, Nanping Xu, Catalytic MFI zeolite membranes supported on α -Al₂O₃ substrates for m-xylene isomerization, *Journal of Membrane Science*, v 389, p. 451-458 **(2012)**
- [12] Mukhlis A. Rahman, Francisco R. García-García, K. Li, Development of a catalytic hollow fibre membrane microreactor as a microreformer unit for automotive application, *Journal of Membrane Science*, v 390–391, p. 68-75 **(2012)**
- [13] Prasad R., Kennedy A., Ruckenstein E. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26 (1), p 1-58 **(1984)**
- [14] Picasso G., Quintanilla A., Pina M.P., Herguido H., *Total combustión of methyl-ethyl ketone over Fe₂O₃ based catalytic membrane reactors*, *Appl. Cat. B*, v. 46 p. 133-143 **(2003)**
- [15] Chen-Wei Liang, Chien-Kuo Ku, Yung-Chih Chen, Jeng-Jong Liang, The performance of Ba in total oxidation of chlorinated hydrocarbons over La–Ba–Ni-mixed oxide catalysts, *Catalysis Communications*, v. 17, 5 p. 43-48 **(2012)**
- [16] S.S. Maluf, P.A.P. Nascente, C.R.M. Afonso, E.M. Assaf, Study of La_{2-x}CaxCuO₄ perovskites for the low temperature water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, v. 413–414, p. 85-93 **(2012)**
- [17] M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld, S. Siffert, Catalytic performance of core-shell and alloy Pd–Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 111–112, p. 218-224 **(2012)**

- [18] Mazzarino I. and Barresi A. A. *Catal. Today*, V. 17, p 335-348 (1993)
- [19] Golodets G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, New York (1983)
- [20] Fierro J. L. G. and de la Banda J. F. G. *Catal. Rev.* V. 28 (2–3), p 301-304 (1986)
- [21] Bond G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Application*. Oxford University Press. Oxford, U.K. (1974)
- [22] Trovarelli A., Boaro M., Rochini E., Leitenburg C., Dolcetti G., *Some recent developments in the characterization of ceria based catalysts*, *J. Alloys Compd.*, p. 323-324, 584-591 (2001)
- [23] Barbosa A. L., Herguido J., Santamaría J., *Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts*, *Catal. Today* V. 64, p 43-50 (2001)
- [24] Gonzalez-Burrillo M., Barbosa L., Herguido J., Santamaría J., *The influence of the permeation regime on the activity of catalytic membranes for methane combustion*, *J. Catal.* V. 218, p 457-459 (2003)
- [25] Haruta M., Ueda A., Torres Sanchez R. M., *Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysis*, *Catal. Today* 29 (1-4), p 443-447 (1996)
- [26] Rodemerck U., Wolf D., Buyevskaya O. V., Claus P., Senkan S., Baerns M., *High-throughput synthesis and screening of catalytic materials: Case study on the search for a low-temperature catalyst for the oxidation of low-concentration propane*, *Chem. Eng. J.* V. 82 (1-3), p 3-11 (2001)
- [27] Tuti S., Pepe F., Pietrogiacomi D., Indovina V., *The catalytic activity of Fe_xO_y/ZrO_2 for the abatement of NO with propene in the presence of O_2* , *Catal. Today* V. 75, p 373-378 (2002)
- [28] Jana Ludvíková, Květa Jirátová, Jan Klempa, Vlasta Boehmová, Lucie Obalová, *Titania supported Co–Mn–Al oxide catalysts in total oxidation of ethanol*, *Catalysis Today*, v. 179, p. 164-169 (2012)
- [29] C. Lahousse, C. Cellier, B. Delmon, P. Grange, *Characterisation of a γ -MnO₂ catalyst used in VOC abatement*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 587-592 (2000)
- [30] Gandía L. M., Gil A., Korili S. A. *Effects of various alkali–acid additives on the activity of a manganese oxide in the catalytic combustion of ketones*, *Appl. Catal. B: Environ.* V. 33, p 1-8 (2001)
- [31] Arzamendi G., De la Peña V.A., Alvarez-Galván, M.C.L., Fierro J.L., Arias P.L., Gandía L.M., *Kinetics and selectivity of metil-ethyl-ketone combustion in air over alumina supported PdO_x - MnO_x catalysts*, *Journal of Catalysts* v. 261, p. 50-59 (2009)
- [32] Parravano G., *Catalytic Activity of Lanthanum and Strontium Maganita*, *J. Am. Chem. Soc.* v. 75, p. 1497-1498 (1953)
- [33] J.A. Villoria, M.C. Alvarez-Galvan, S.M. Al-Zahrani, P. Palmisano, S. Specchia, V. Specchia, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, *Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO₃ perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance*, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, p. 276-288 (2011)

- [34] Schneider R., Kiessling D., Kraak P., Wendt G., Buckhardt W., Winterstein G. *Perovskite-type oxide monolithic for combustion of chlorinated hydrocarbons*. Catal. Today, v. 47, p. 429-435 (1999)
- [35] Sinquin G., Petit C., Hindermann J. P., Kiennemann A. *Activity and Stability of perovskite type-oxides for the catalytic destruction of Cl-chlorinated VOC's*. Spec. Pub. – R. Soc. Chem., v. 217, p. 153-165 (1998)
- [36] Sun K., Volzone C., Zapag K., *Las arcillas y sus diferentes aplicaciones en adsorción*, Cap. 10, Editorail CYTED.
- [37] Picasso G., Sun K., *Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas*, Revista de la Sociedad Química del Perú, 74, Nº 1 p. 57-74 (2008)
- [38] García E., Suárez M., *Las arcillas: propiedades y usos*, www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm (consultado el 29 de marzo del 2012)
- [39] Krstić V., “*Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído*”, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria (2002).
- [40] Coelho A.V., Poncelet G., *Gallium, aluminium and mixed gallium-aluminium pillared montmorillonite: Preparation and characterization*, Appl. Catal. v. 77, 303 (1991)
- [41] Hermoza E. Tesis para optar el Grado de Magister en Química, PUCP (2007)
- [42] Beeckman J.W., Hegedus L.L., Ind. Eng. Chem. Res. v. 30, p.969 (1991)
- [43] Ham S.W., Choi H., Nam I.-S., Kim Y.G., Ind. Eng. Chem. Res. v. 34, p.1616 (1995)
- [44] Spivey J. J., *Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics*, Ind. Eng. Chem. Res. v. 26, p.2165-2180 (1987)

CAPÍTULO II

SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

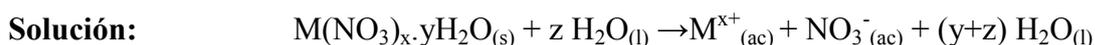
Los catalizadores se prepararon en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima).

Básicamente, el método de preparación de los catalizadores másicos utilizado para los óxidos simples y mixtos sin soportar ha sido el de coprecipitación a pH controlado a partir de una disolución precursora de nitratos simples o mixtos (proporciones de metales 1:1, 1:2 y 2:1) y aplicando 2 variantes: la primera variante denominado método 1 ó estándar [1] y la segunda variante denominado método 2 ó Kolk [2].

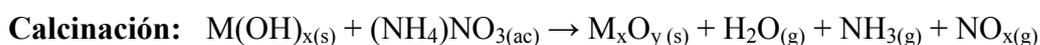
El método de coprecipitación consiste en la adición controlada de un exceso de base a la solución precursora del metal o de los metales cuyo óxido se quiere preparar, vigilándose el pH hasta que se produce la precipitación total.

Tras la precipitación de los hidróxidos, la solución se lavó y filtró sucesivamente hasta obtener un pH neutro. Se secó en un horno y se calcinó para formar los óxidos y evitar las posibles trazas de nitrato amónico y conferir las propiedades morfológicas a los catalizadores másicos. Las temperaturas de calcinación utilizadas en este trabajo se han determinado en estudio previo [3] y se han modificado, en algún caso, según las caracterizaciones físicoquímicas y los ensayos de actividad realizados.

Las reacciones químicas que ocurren en cada etapa se muestran a continuación:



Secado: Se evapora el agua superficial



2.1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MÁSICOS BASADOS EN ÓXIDOS SIMPLES DE Fe y Mn

Método 1 ó estándar

Los catalizadores másicos de Fe y Mn han sido preparados por el método de coprecipitación, que consiste en la adición gradual (a una velocidad de 0,5 ml/min) del agente precipitante (Panreac, solución amoniacal 28-30 %) a la solución 0,25 M

preparadas a partir de precursores nitrato: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, con 98,5 % de pureza) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MERCK 99,0 % de pureza). Se controló con un electrodo combinado de membrana de vidrio, el pH durante la adición de amoníaco a la solución precursora hasta producir la precipitación total. El sólido obtenido fue secado en un horno a 100 °C durante 24 horas. Para la formación de los óxidos correspondientes de cada metal, los catalizadores fueron calcinados a diferentes temperaturas: 170 °C por 5 horas, 350 °C por 3 h y 170 °C por 5 horas más 350 °C por 3 h empleando rampas de calentamiento de 2 °C/min en cada caso [3].

Método 2 o KOLK

El método de Kolk consiste en la adición del agente precipitante (hidróxido amónico 14% - 15%) a la solución precursora 0,15 M de los metales Fe y Mn a 70 °C, controlando el pH ($8 \pm 0,2$) durante la adición de amoníaco a la solución precursora hasta producir la precipitación total. En el caso de sobrepasar dicho pH, se reguló con ácido nítrico concentrado.

Después de la coprecipitación se obtuvieron los hidróxidos del metal que se lavaron sucesivas veces con agua destilada caliente y filtrado. La torta obtenida se secó en un horno a 120 °C durante 15 horas. Para la formación de los óxidos correspondientes de cada metal y evitar las posibles trazas de nitrato amónico y conferir las propiedades morfológicas a los catalizadores máxicos, los catalizadores se han calcinado a 2 temperaturas 350 y 450 °C con una rampa de 1 °C/min y se mantiene por 3 h. En algunas muestras se realizaron variaciones en la calcinación precalentando a 170 °C por 5 horas antes de calcinar a 350 °C y 450 °C.

En ambos métodos, las temperaturas de precalentamiento a 170 °C y calcinación a 350 °C y 450 °C se han determinado en base a estudios previos realizados con óxidos de hierro [4,5].

2.1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MÁXICOS BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS de Fe y Mn

Método 1 o Estándar

Las catalizadores máxicos basados en óxidos mixtos de Fe-Mn han sido preparados por el método de coprecipitación, que consiste en la adición gradual (a una velocidad de 0,5 mL/min) del agente precipitante (Panreac, solución amoniacal 28-30 %) a la mezcla de las soluciones de igual concentración (0,25 M), preparadas a partir de precursores nitrato: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, con 98,5% de pureza) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MERCK 99,0 % de pureza). La proporción de volumen de cada solución precursora que se utilizaba fue la misma proporción molar de metales que se quería obtener. Luego se procedió de manera similar a la descrita para la preparación de los óxidos simples.

Método 2 o de KOLK

El método de Kolk para la preparación de óxidos mixtos consiste en la adición de hidróxido amónico (14% - 15%) a la solución precursora 0,15 M de los metales en la proporción Fe:Mn igual a 1:1, 1:2 o 2:1 a la temperatura de 70 °C. Esta composición se obtenía al mezclar volúmenes de las soluciones precursoras en la misma proporción. Luego se procedió de manera similar a la descrita para óxidos simples.

2.1.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE ÓXIDOS SIMPLES Y MIXTOS DE Fe y Mn SOBRE Al – PILC y Ti-PILC

El método de preparación de las arcillas pilaradas con Al y Ti (Al-PILC y Ti-PILC) a partir de una arcilla montmorillonita sódica ha sido descrito en trabajos previos [3,6,7].

Ti-PILC

La solución pilarante de titanio fue preparada adicionando gota a gota una solución de etoxititanato de sodio a una solución de ácido clorhídrico 5 M (HCl, Panreac al 35 %), hasta obtener una relación molar HCl/Ti de 2,5 molar. La solución resultante fue puesta a reflujo a 25 °C durante 3 horas y se dejó en reposo 24 horas más.

La solución de arcilla fue añadida a una suspensión de arcilla al 1 %, previamente preparada, hasta obtener una relación de 15 mmoles de Ti/g de arcilla. El proceso de intercalación duró 16 h. Posteriormente, la mezcla fue preparada por filtración al vacío, lavada con abundante agua desionizada hasta que la fase líquida estuviera libre de cloro y controlando constantemente la conductividad. Finalmente la arcilla pilarada fue secada en un horno a 120 °C durante 12 horas.

Al-PILC

La solución pilarante de aluminio se preparó añadiendo lentamente una solución de hidróxido de sodio 0,5 M (NaOH, Panreac, 98 % de pureza), a una solución de cloruro de aluminio 0,2 M ($\text{AlCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,9 % de pureza), hasta lograr una relación OH/Al de 1,8 molar, la solución fue mantenida en agitación por 12 h. Luego esta solución fue sometida a reflujo durante 4 h a 90 °C, y se dejó en reposo durante 24 h.

La solución pilarante fue añadida lentamente a una suspensión de arcilla al 1 % previamente preparada. El proceso de intercalación dura 24 h a temperatura ambiente en agitación constante. La relación Al/arcilla utilizada fue de 20 meq Al/g arcilla de acuerdo a Cañizares et al. [8].

Posteriormente, el sólido resultante fue lavado con abundante agua desionizada hasta que la conductividad del agua del lavado alcanzara los 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$, medido con un conductímetro Hanna HI-8733. El sólido fue secado en un horno a 100°C por 18 h y molido a malla 100. Finalmente, la arcilla pilarada se secó en un horno a 120 °C durante 12 horas.

La introducción del sistema mixto de Fe-Mn (como fase activa) en la estructura de la arcilla pilarada se ha realizado mediante dos métodos: Método A y Método B.

Método A: Impregnación por humedad incipiente con la arcilla pilarada sin calcinar

A 3 g arcilla pilarada sin calcinar se le agrega 35 mL de solución de nitrato férrico 0,03 M y 35 mL de solución de nitrato de manganeso (II) 0,03 M y luego se procede a la calcinación a 100 °C por media hora, luego a 200 °C por media hora y finalmente a 300°C por 2 horas, en todos los casos se trabajó con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. El contenido en peso nominal de cada metal fue de 1,9 %.

Método B: Impregnación por humedad incipiente con la arcilla pilarada precalcificada

En el método B se realiza la impregnación con 25 mL de solución de Fe y 25 mL de solución de Fe, ambas 0,1 M durante 18h en un baño a 60°C de 4 g de arcilla calcificada previamente calentada a 80 °C en un rotavapor durante media hora. Posteriormente se eliminó el solvente mediante calentamiento en vacío. El material resultante se volvió a calcinar de dos formas:

- (i) A 100 °C por media hora, luego a 200 °C por media hora y finalmente a 300°C por 2 horas.
- (ii) A 170 °C por 5 horas y 350 °C por 3 horas, en ambos casos con una rampa de 2 °C/min.

El contenido metálico nominal fue de 3,2 % en peso respecto de cada metal.

2.1.4 RESUMEN DE CATALIZADORES PREPARADOS

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 se enlistan los catalizadores preparados en este trabajo.

Tabla. 2.1 Catalizadores máxicos basados en óxidos simples Fe y Mn, preparados en este trabajo

Muestra*	Método	Temperatura de calcinación
E-Fea	Método 1 o Estándar NH₃ 28% 25 °C pH 8,4	170 °C x 5 h
E-Fe350a		170° x 5 h + 350°C x 3h
E-Mn350		350 °C x 3h
K-Fe120	Método 2 o Kolk NH₃ 14-15 % 70°C pH 8,2	120 °C (seco)
K-Fe350		350°C x 3h
K-Fe450		450°C x 3 h
K-Fe550		550°C x 3 h
K-Fe450a		170° x 5 h + 450°C x 3h
K-Mn120		120 °C (seco)
K-Mn350		350°C x 3h
K-Mn450		450°C x 3 h
K-Mn550		550°C x 3 h
K-Mn450a		170° x 5 h + 450°C x 3h

* Los óxidos se nombran por el método utilizado (E: método 1 o ESTÁNDAR, K: método 2 o KOLK), luego el símbolo del elemento constituyente y finalmente la temperatura de calcinación (durante 3 h). El sufijo "a" en las muestras indica una etapa inicial de calcinación de 170 °C por 5 h.

Tabla. 2.2 Catalizadores máxicos basados en óxidos mixtos de Fe y Mn

Muestra**	Método	Temperatura de calcinación
E-FeMn350	Método 1 o Estándar NH₃ 28% 25 °C pH 8,4	350 °C x 3h
E-FeMn350a		170 °C x 5 h + 350 °C x 3h
K-FeMn120	Método 2 o Kolk NH₃ 14-15 % 70°C pH 8,2	120 °C (seco)
K-FeMn350		350°C x 3h
K-FeMn450		450°C x 3 h
K-FeMn550		550°C x 3 h
K-FeMn350a		170° x 5 h + 350°C x 3h
K-FeMn450a		170° x 5 h + 450°C x 3h
K-FeMn550a		170° x 5 h + 550°C x 3h
K-FeMn12-450a		170° x 5 h + 450°C x 3h
K-FeMn21-450a		170 °C x 5 h + 450 °C x 3h

** Los óxidos se nombran por el método utilizado(E: método 1 o ESTÁNDAR, K: método 2 o KOLK), luego los símbolos de los elementos constituyentes seguido de la proporción molar de éstos elementos diferentes a 1:1 el cual no se especifica y finalmente la temperatura de calcinación (durante 3 h). El sufijo "a" en las muestras mixtas indica una etapa inicial de calcinación de 170 °C por 5 h.

Tabla. 2.3 Arcillas y Catalizadores Soportados de óxidos mixtos de Fe y Mn

Muestra***	Método
Arcilla Natural	Sin impregnar
Ti-PILC (sin cale)	
Ti-PILCb	
(Ti-PILC FeMn300)b	A
Al-PILCbFeMna	B
Al-PILCbFeMn300	

** Los óxidos soportados se nombran por el soporte utilizado, luego los símbolos de los elementos constituyentes seguido de la proporción molar de éstos elementos diferentes a 1:1 el cual no se especifica y finalmente la temperatura de calcinación por 3 horas. El sufijo "a" en las muestras mixtas soportadas indica una etapa inicial de calcinación de 170 °C por 5 h., el sufijo "b" indica 100 °C por media hora, luego a 200 °C por media hora y finalmente a 300°C por 2 horas, en todos los casos se trabajó con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min

2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MÁXICOS PUROS

2.2.1 Adsorción – Desorción de N₂ (Superficie BET)

Para determinar algunas propiedades de la textura de los materiales porosos se emplea la técnica de adsorción/desorción de N₂ a temperatura constante. Mediante esta técnica se obtiene una isoterma cuyo tratamiento matemático sirve para determinar diferentes parámetros estructurales, como la superficie específica, volumen de poros, diámetro de poro medio, etc. Para ello, se hace pasar una corriente de gas, en este caso N₂, a través de una muestra de sólido previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77 K a una atmósfera). El sistema obtiene una isoterma de adsorción en la que se representa el volumen adsorbido de N₂ frente a

las distintas presiones relativas de N₂ (P/P₀), obtenidas con ayuda del He como gas diluyente.

La técnica que se ha utilizado para la determinación de la superficie específica se basa en la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (conocida como superficie B.E.T., S_{BET}).

Los ensayos para la medición de la superficie BET se realizaron en la Universidad de Zaragoza (España) en un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. La superficie microporosa se determinó por el método matemático t-PLOT.

Las superficies de las muestras másicas se presentan en las tablas 2.4 y 2.5.

Tabla 2.4 Superficie BET por el Método Estándar

Muestra	S _{BET} (m ² /g cat)
E-Fea	41,2
E-Fe350a	30,3
E-Mn350	12,3

Tabla 2.5 Superficie BET por el Método Kolk

Muestra	S _{BET} (m ² /g cat)
K-Fe350	32,7
K-Mn350	42,6

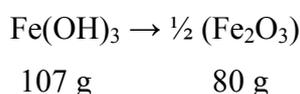
2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para el hidróxido de hierro preparado con el método 2

Se ha realizado análisis termogravimétrico del hidróxido de hierro en presencia de aire para comprobar las especies formadas durante la calcinación a 170 °C por 5 horas y luego a 350 °C por 3 horas y finalmente hasta 600 °C aproximadamente. Todo con una rampa de 2 °C por minuto. Las mediciones se han realizado en la Universidad de Zaragoza (España) en un equipo TGA-SHIMADZU modelo TGA-50H con diseño de horno vertical y con una precisión máxima de 0,001 mg.

Como se puede apreciar en la Figura 1., inicialmente y hasta los 100 °C se observa un pérdida de masa de 2,3030 mg (3,9 % del total) que se puede atribuir a la pérdida de agua (Zona 1) y hasta los 170 °C se sigue perdiendo masa probablemente por eliminación de nitratos proveniente de la solución precursora equivalente al 10,03 % de la masa inicial. Durante las 5 horas que se mantuvo los 170 °C, no se aprecia una disminución tan pronunciada ya que se observa una pérdida sólo del 2,33 % durante estas 5 horas (Zona 2). El paso a temperaturas más altas, hasta 350 °C, provoca otra pérdida pronunciada de masa del 20,73 % del total (Zona 3) debido a la formación del óxido y durante las tres horas de calcinación y la subsiguientes subidas de temperatura hasta los 585 °C no se aprecia un cambio considerable en la masa lo que se puede atribuir a la formación de una especie estable a partir de los 350 °C (Zona 4).

Teóricamente al formar Fe₂O₃ a partir de Fe(OH)₃, la pérdida de masa sería de 27 mg, lo que representa **25,23 %** respecto al peso inicial:



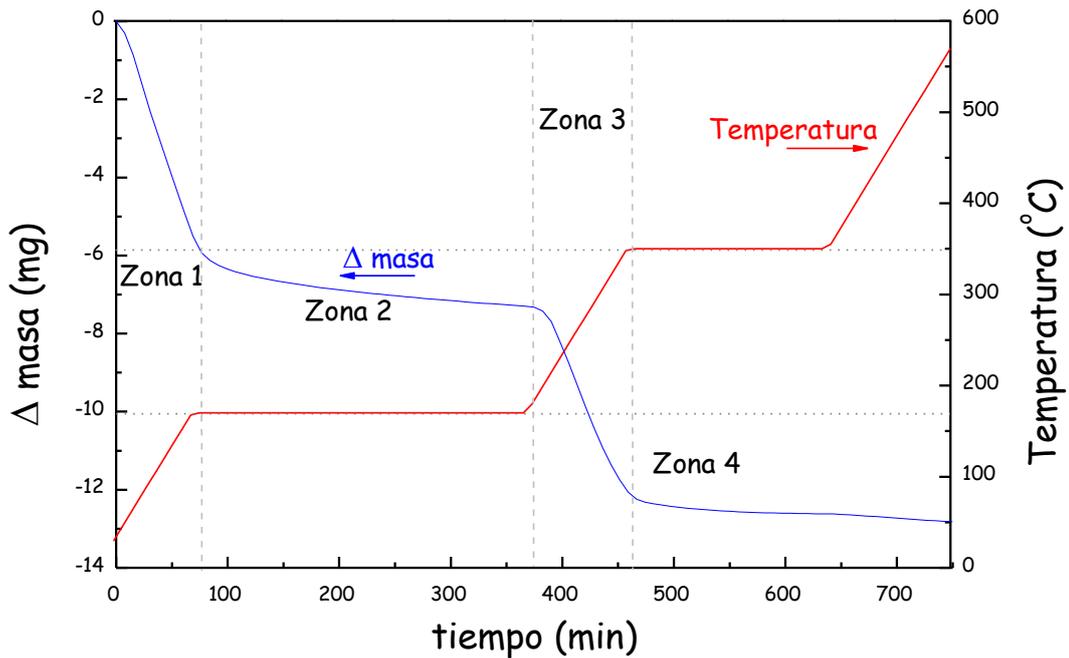


Figura 2.1. Termograma del hidróxido de Fe preparado por el método 2

La masa inicial del óxido fue: $\text{masa}_{\text{inicial}} = 59,0654 \text{ mg}$ y la final: $\text{masa}_{\text{final}} = 46,233 \text{ mg}$ (figura 1), por lo que la pérdida de masa sería: $12,8324 \text{ mg}$ lo que representa **21,72 %** respecto al total, que no coincide totalmente con el valor teórico (25,23%) que pues hay una diferencia del 3,51 %. Es probable que parte del hidróxido inicial haya estado como nitrato.

Para el hidróxido de manganeso

Se ha realizado un análisis termogravimétrico del hidróxido de manganeso en atmósfera de N_2 para comprobar el efecto de la temperatura de calcinación en el estado final de oxidación del manganeso. En atmósfera inerte se asegura que cualquier descomposición térmica no se debe al oxígeno del aire.

En la zona 1 (Figura 2.2) se produce la pérdida de agua de la estructura del hidróxido y en la zona 2, la transformación del hidróxido $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a óxido. La pérdida de masa correspondiente a cada una de las fases se muestra en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Porcentaje de pérdida de masa de la reacción de transformación del hidróxido de manganeso a óxidos de manganeso

Masa inicial, hidróxido (mg)	Masa final, óxido(mg)	Pérdida de masa (%)
266,81	228,81 (Mn_3O_4)	14,24
177,88	157,88 (Mn_2O_3)	11,24
88,94	86,94 (MnO_2)	2,25

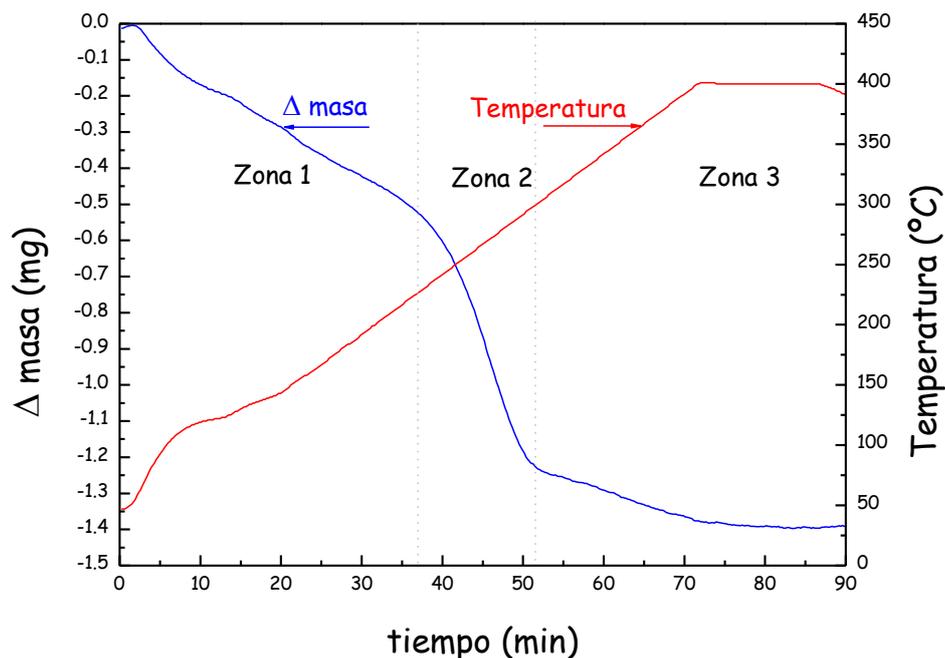


Figura 2.2. Análisis térmico del hidróxido de manganeso en atmósfera de N_2 (250 ml/min) desde 30 °C hasta 400 °C a 5 °C/min

La pérdida de masa obtenida, producida por el tratamiento térmico de 30 a 400 °C, es del orden de 1 mg (Figura 2.2) correspondiente a la transición de 20 mg de hidróxido a óxido, entonces el porcentaje de pérdida de peso es de 5 %. Esta magnitud es alta para la transición de $Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2$ y baja para $2 Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3$ y $3 Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_3O_4$ según los porcentajes de la tabla 2.6, por lo que se puede concluir que como consecuencia de la descomposición térmica en atmósfera de N_2 en el intervalo de 30 °C a 400 °C se ha formado una mezcla de óxidos: MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 .

2.2.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Los espectros de difracción se han obtenido en un difractómetro con un generador de rayos X de ánodo rotatorio con unidad de bajo voltaje RU 300, provisto de un goniómetro de la marca Rigaku/Max System. La detección de los fotones incidentes y transmitidos se realiza mediante una cámara de ionización y un detector de estado sólido. Se ha utilizado un monocromador de grafito, a fin de seleccionar la radiación $CuK\alpha$ del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), y se ha trabajado con un ángulo de barrido (2θ) entre 5-100°, a una velocidad de 0,04 °/s, valores suficientes para abarcar todos los picos importantes característicos de las muestras sintetizadas. Las mediciones se han realizado en el servicio de difracción de rayos X, englobado en los servicios de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza.

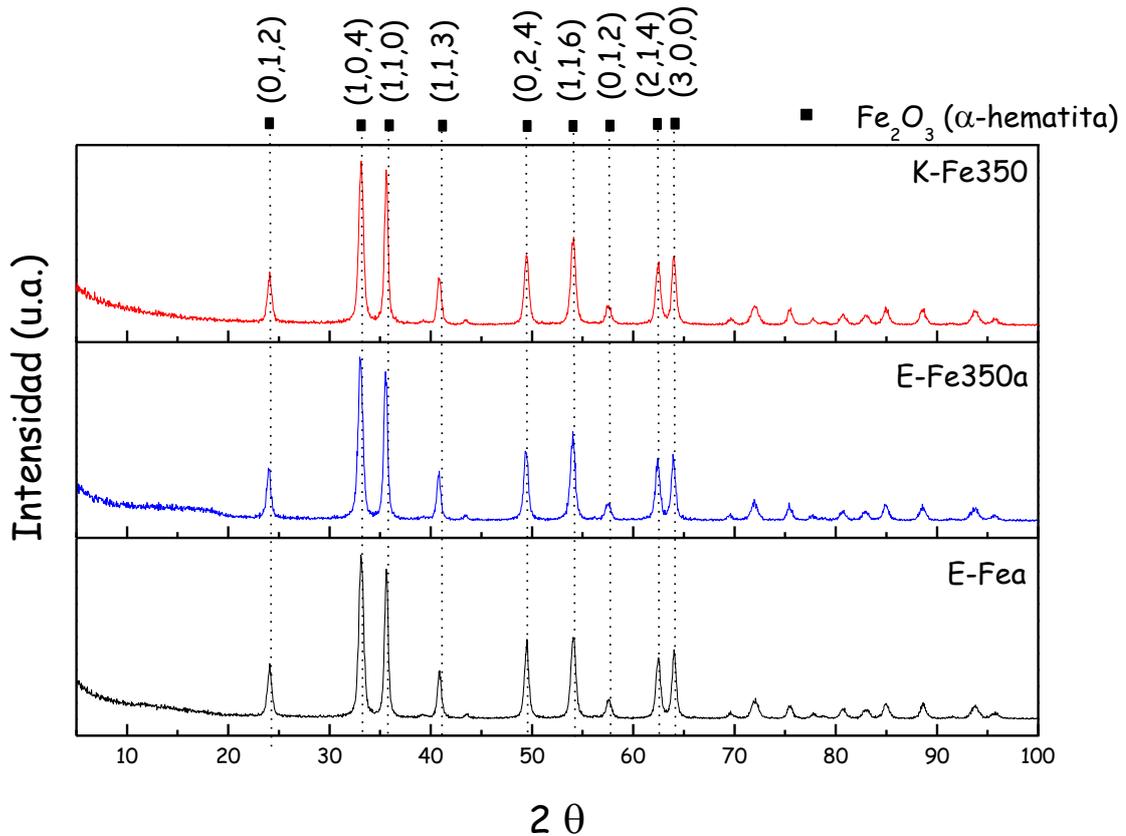
Para el óxido de hierro

Figura 2.3. Difractograma del óxido de hierro másico preparado por los métodos 1 y 2.

Como se observa de la figura 2.3 todos los difractogramas de las muestras, independientemente del método de preparación (estándar o Kolk), corresponden a la fase α -hematita del Fe_2O_3 . El tratamiento a 170 °C por 5 h ha sido suficiente para definir la fase hematita en el óxido de hierro, como se observa en la muestra E-Fea. Al aumentar la temperatura hasta 350 °C se han definido mejor los picos, como se aprecia al comparar las muestras E-Fea y E-Fe350a y K-350.

Para el óxido de manganeso

En el caso del óxido de Mn, las muestras se han analizado por XRD para conocer la evolución de las fases cristalinas con la temperatura (figura 2.4). Todas las muestras, independiente del método de preparación, han presentado picos de difracción de Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 , siendo el óxido mayoritario el correspondiente a la fase Mn_2O_3 , como se aprecia por el pico de mayor intensidad en el plano (103). En las muestras preparadas por el método Kolk, las fases están mejor definidas que en las preparadas por el método estándar. Este resultado confirma el obtenido por el análisis TGA según el cual, la descomposición térmica en atmósfera de N_2 en el intervalo de 30 °C a 400 °C ha permitido la formación de una mezcla de óxidos: MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 .

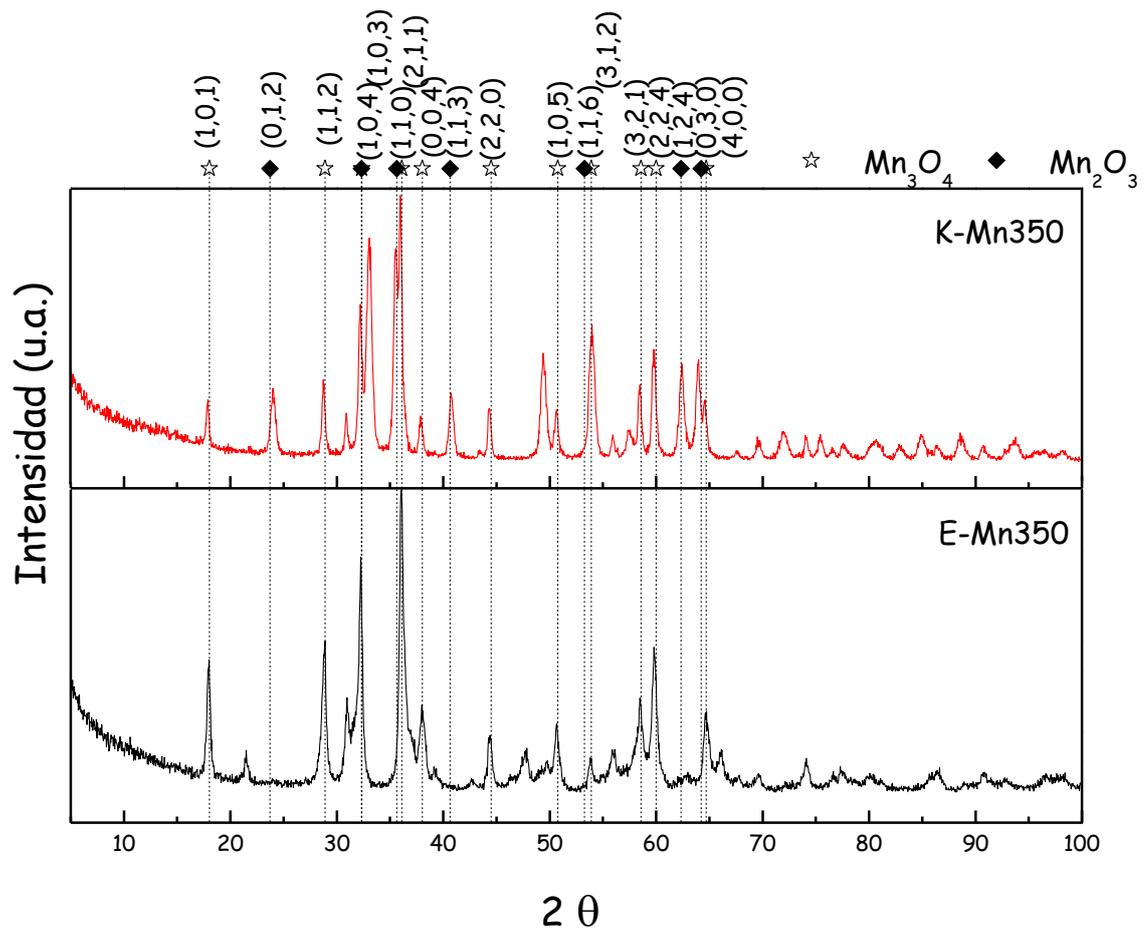


Figura 2.4. Difractograma del óxido de Mn másico preparado por los métodos 1 y 2.

2.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

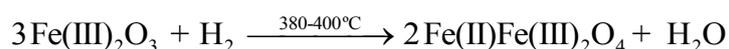
Las experiencias de reducción a temperatura programada se realizaron en un reactor de cuarzo con 100 mg de material bajo un flujo de 10 mL(STP)/min de Ar al 5 % en H₂ y a una velocidad de calentamiento hasta la temperatura de 600 °C de 5 °C/min. Un tratamiento previo se llevó a cabo sobre todas las muestras con un flujo de Ar de 10 mL(STP)/min hasta 300 °C. Este análisis se realizó en los catalizadores mássicos, tanto en los óxidos simples como en los mixtos, con la finalidad de evaluar las modificaciones de las propiedades redox en los sistemas mixtos. Los ensayos TPR se realizaron en la Universidad de Zaragoza, en el equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.

El sistema de reducción a temperatura programada utilizado consistió en un reactor de cuarzo de 0,8 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud, donde se aloja el termopar de control (tipo K); un horno cuadrangular de bisagra suministrado por la casa comercial TELSA y construido para alcanzar una temperatura máxima de 900 °C a una potencia máxima de 1000 W; una unidad de control de temperatura fabricada por la marca RCK Instrument Inc., modelo REX-P9; una unidad de control y medida de flujo de gases; una celda de conductividad térmica (GOW MAC Instrument Co. modelo 10-454-2) y un sistema de purificación de los gases de entrada y salida del reactor. Los gases de reacción y dilución utilizados se hicieron pasar a través de lechos de silica/gel y zeolita A para captar agua.

La señal del detector se llevó a la computadora mediante un software utilizado es un paquete de LAB-WINDOWS capaz de tomar datos cada segundo, con un promedio máximo de 99 medidas, leyendo y registrando simultáneamente la señal del detector, la temperatura y el tiempo de análisis.

Los resultados del análisis TPR se muestran en la Figura 2.5 para los óxidos puros de hierro preparados por el método 1 y 2.

En el grafico obtenido con el óxido de hierro puro preparado por el método 1, el pico de reducción apenas cambia al aumentar la calcinación de 170 °C hasta 350°C y es muy próximo al obtenido por el método 2. Éste pico puede atribuirse a la reducción del Fe₂O₃ a Fe₃O₄, según la reacción [11]:



El único pico de reducción sobre los 380 °C nos da una idea que a 350 °C sólo existe un solo óxido y éste es la hematita, que confirma los análisis de rayos X y de TGA anteriormente realizados.

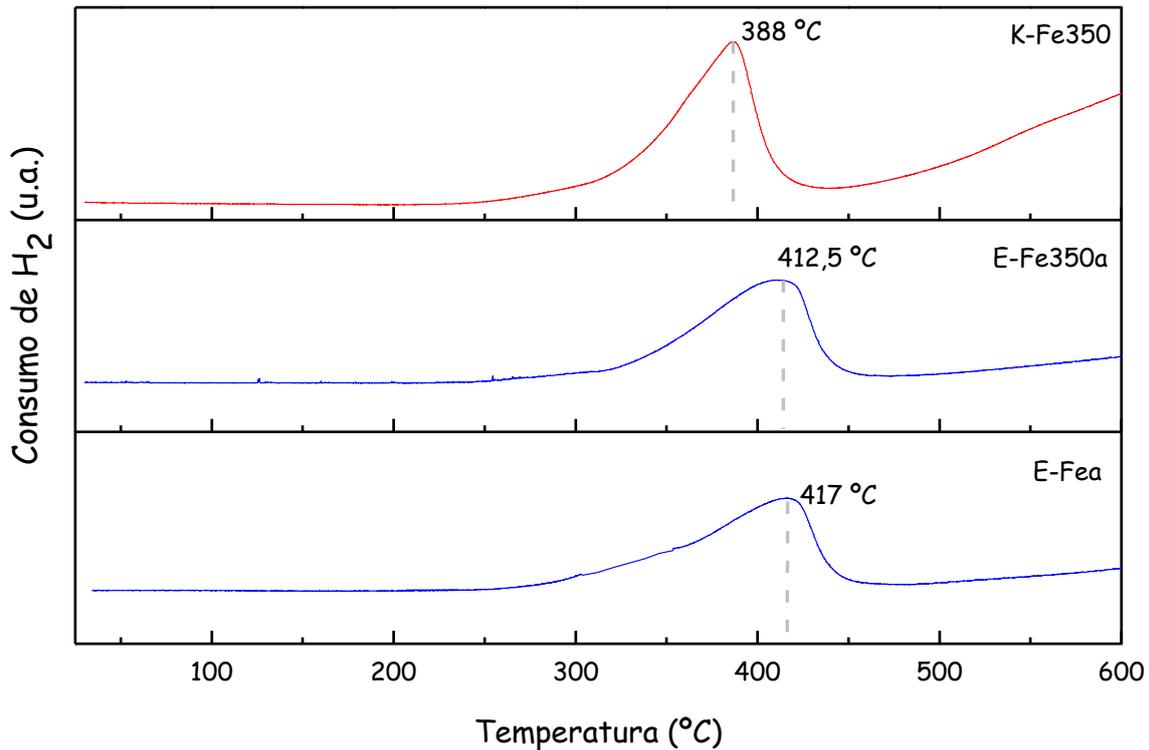
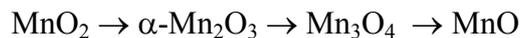
Para el óxido de hierro

Figura 2.5. Termograma TPR de los óxidos puros de Fe másicos preparados por los métodos 1 y 2.

En la Figura 2.6 se observan para el Mn y en ambos casos (método 1 y 2) tres picos que corresponden a la siguiente secuencia de reducción:



Tal y como detallan otros autores [9,10,11] que han conseguido el mismo gráfico pero con los picos un poco más desplazados tal como se muestra en la Figura 2.7. El manganeso pasa de un estado de oxidación de +4 para el MnO₂, a +3 para el Mn₂O₃ alrededor de 250 °C. Se observa por los 330 °C la posterior reducción a Mn₃O₄ y finalmente se reduce a MnO (estado de oxidación +2) entre 460 - 500 °C. Aunque no se han realizado estimaciones cuantitativas de la contribución de cada pico en cuanto al consumo de H₂ (calibración del equipo no realizada), a nivel cualitativo se puede afirmar que se parte inicialmente de una estructura híbrida por el tamaño relativo de los picos. Este análisis está en concordancia con el análisis de XRD y TGA anteriormente analizados de la muestra a 350 °C por 3 horas (Figuras 2.2 y 2.4) donde aparecían difracciones propias de los óxidos Mn₂O₃, Mn₃O₄ y MnO₂. Es decir, como resultado del método obtenemos un sistema híbrido de varias fases a diferencia del análisis XRD de las muestras másicas de Fe₂O₃ en el que a partir de 170 °C se registró la formación de una sola fase (α-hematita).

Para el óxido de manganeso

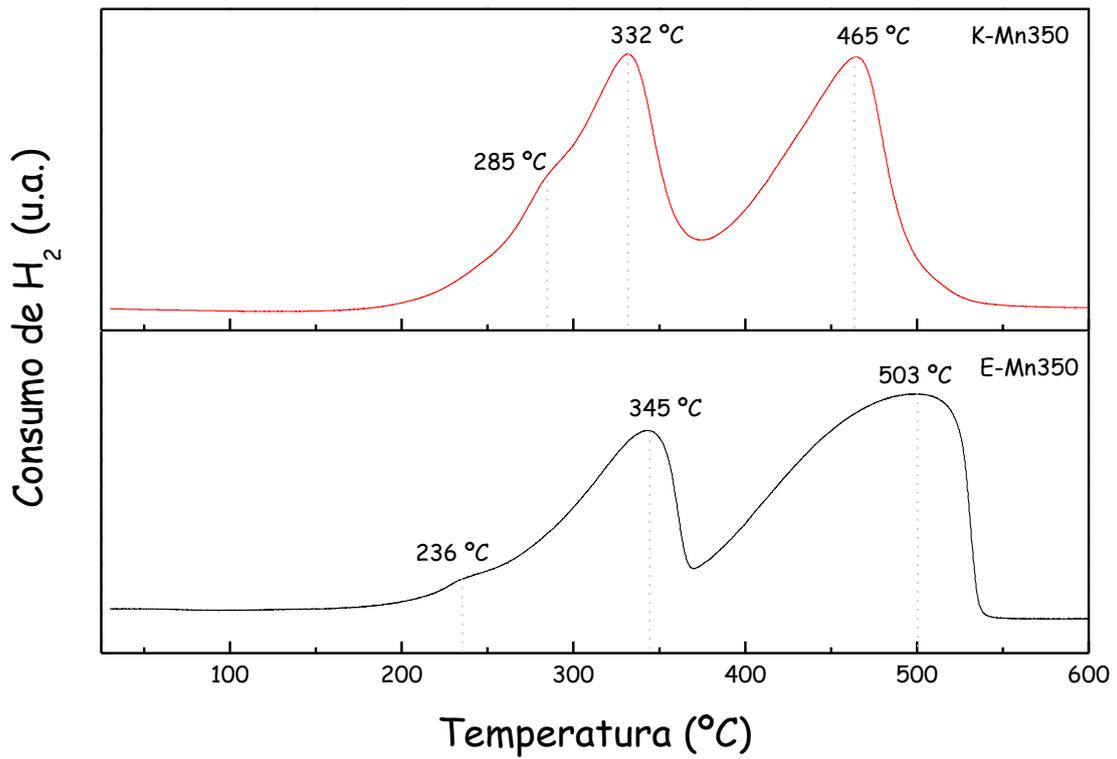


Figura 2.6. Termograma TPR del óxido puro de Mn másico preparado por los métodos 1 y 2

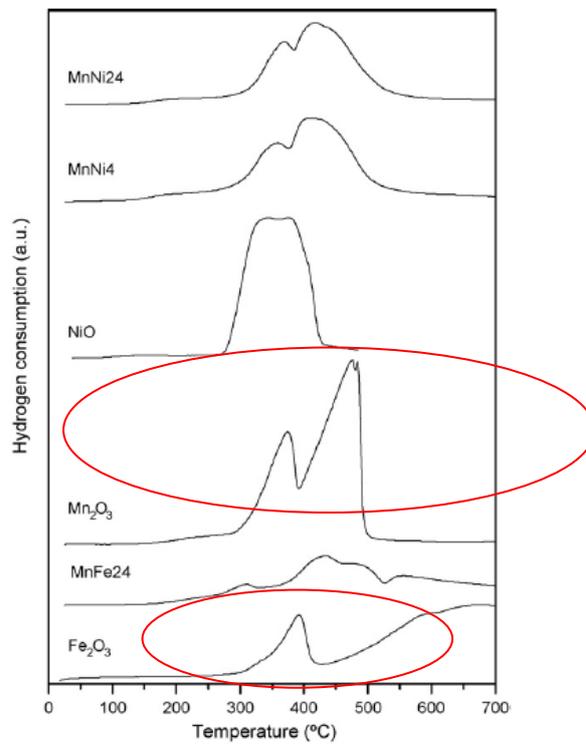


Figura 2.7. Termograma TPR de los óxidos puros y mixtos de Fe y Mn, obtenidos por Morales et al. [11]

2.2.5 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite estudiar los grupos funcionales y las energías de enlace de cualquier compuesto químico. En este trabajo se utilizó principalmente para el estudio del enlace químico de diferentes cationes metálicos, y la formación del enlace químico existente entre los óxidos mixtos y las arcillas pilaradas con aluminio y titanio empleadas como soporte. Los ensayos se realizaron en la Facultad de Ciencias –UNI mediante el empleo de un equipo de espectroscopía FTIR-Diffuse Reflectance DRS 8000, en donde las señales obtenidas fueron en Reflectancia Difusa para sólidos y posteriormente se corrigieron los valores a Transmitancia mediante el empleo del programa matemático KubelkaMun KM. Para efectuar los análisis se pesaron 0,005 g de cada muestra y se mezclaron con una disolución al 1% con KBr, luego la mezcla fue colocada cuidadosamente en el porta muestra para su posterior lectura.

En la Figura 2.8 se muestran los espectros FTIR de los óxidos puros de Fe, calcinados a 350 y 450 °C por 3 h. En el caso de la muestra de Fe_2O_3 calcinada a 350°C, se observa que aparece una señal de intensidad moderada a 447 cm^{-1} y dos bandas continuas a 632 y 520 cm^{-1} , que prácticamente desaparecen cuando la muestra es calcinada a 450°C, y la señal a 447 cm^{-1} se desdobra en otras dos más pequeñas a 475 y 449 cm^{-1} . Según Nyquist et al [12], el espectro FTIR de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presenta dos bandas bien definidas una a 430 cm^{-1} y otra más ancha entre 500 y 600 cm^{-1} , estas bandas se han asignado a los modos vibracionales de los enlaces Fe–O en Fe_2O_3 [13-14]. Se identifican también absorciones características de las vibraciones Fe-O a 630 cm^{-1} .

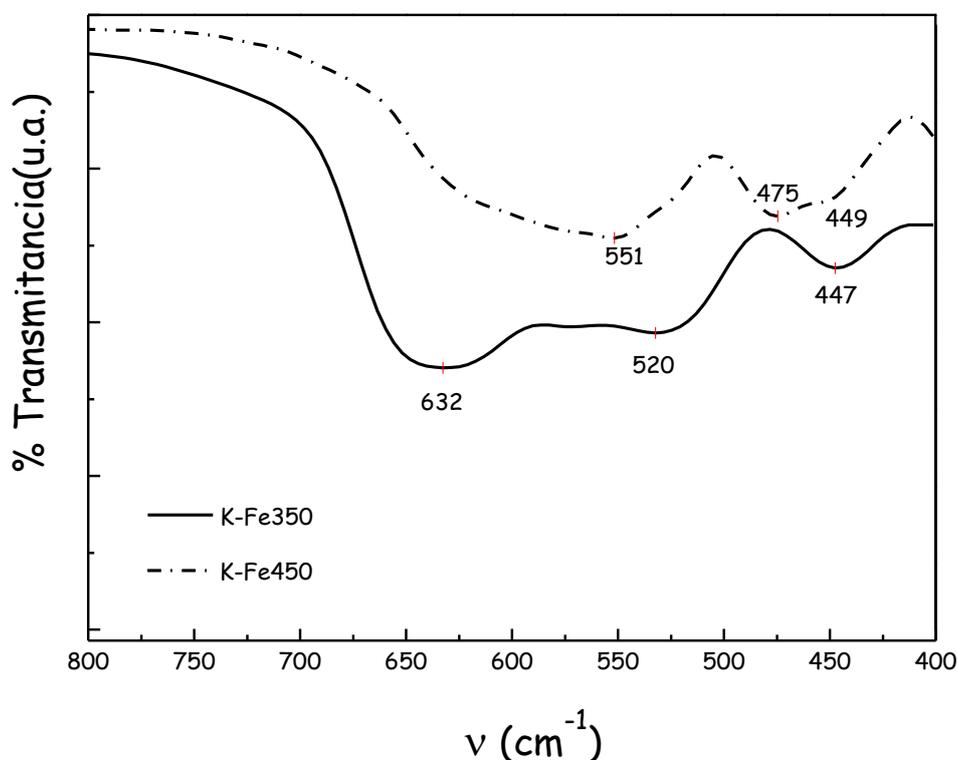


Figura 2.8. Espectro FTIR de los óxidos puros de Fe calcinados a 350 y 450 °C y preparados por el método 2

Por otro lado, de acuerdo con Nyquist et al [12], las bandas características del espectro FTIR de la magnetita (Fe_3O_4) son menos intensas y aparecen aproximadamente a 570 y 730 cm^{-1} [12, 15], que en los casos mostrados en la Figura 2.8, no están presentes o no son visibles por estar superpuestas por las señales más intensas de la hematita, por lo que la presencia o ausencia de dicha fase se puede determinar solo de manera aproximada.

En forma similar, en la Figura 2.9 los espectros FTIR de los óxidos puros de Mn, calcinados a 350 y 450 °C por 3 h. Para la muestra de Mn_xO_y calcinado a 350 °C se aprecian 3 señales a 628 , 520 y 434 cm^{-1} , con dos hombros a 545 y 491 cm^{-1} . Cuando el sólido fue calcinado a 450 °C , se incrementaron las intensidades de las señales a 647 y 445 cm^{-1} y adicionalmente, se aprecia una continuidad en las señales a 500 y 600 cm^{-1} .

Según Nyquist et al [12], el espectro FTIR del dióxido de manganeso (MnO_2) presenta una fuerte señal entre 600 a 650 cm^{-1} , que se asigna a la vibración tipo stretching debido a las interacciones producidas entre el oxígeno y los cationes que ocupan posiciones octaédricas y tetraédricas [16], se aprecia también una señal más débil a 430 cm^{-1} . Por otro lado, en el caso del óxido de manganeso (MnO), su espectro FTIR presenta la señal más fuerte a 500 cm^{-1} y una muy débil a 600 cm^{-1} .

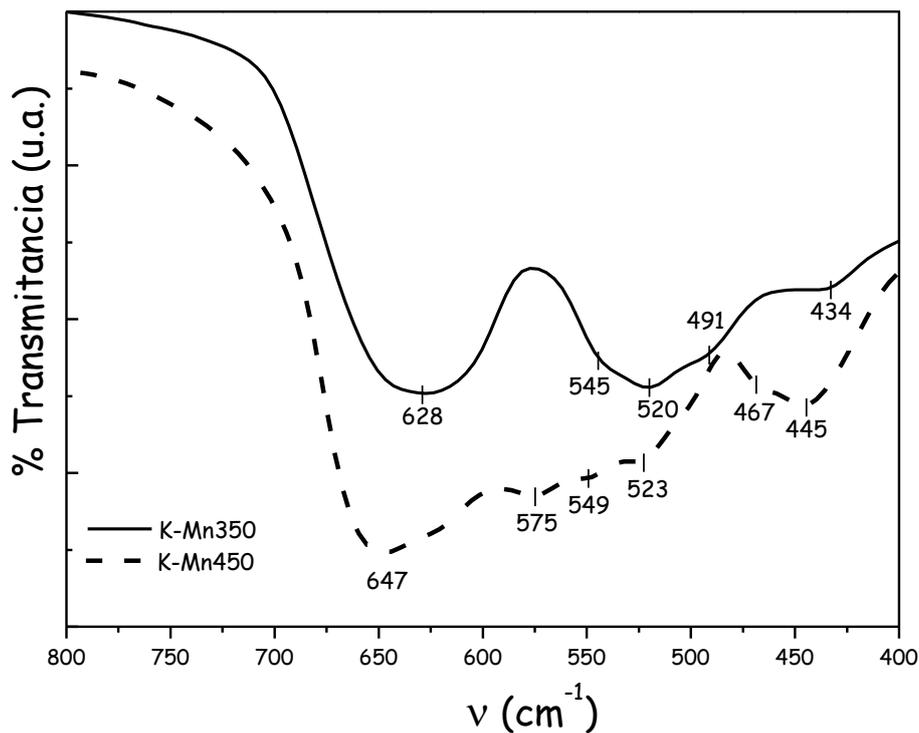


Figura 2.9. Espectro FTIR de los óxidos puros de Mn calcinados a 350 y 450 °C y preparados por el método 2

2.3 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MÁSICOS MIXTOS

2.3.1 Adsorción – Desorción de N₂ (Superficie BET)

El objetivo de esta técnica es la caracterización de la superficie de la muestra que va a someterse al ensayo. Su determinación es importante ya que proporciona el valor de la superficie potencialmente activa para la reacción catalítica. No cabe duda que es deseable sintetizar los catalizadores con una elevada superficie específica porque es ahí donde tiene lugar la reacción química catalítica. Para la medición de la superficie específica se hizo pasar una corriente de gas, en este caso N₂, a través de la muestra de sólido previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77 K a una atmósfera). La técnica que se ha utilizado para la determinación de la superficie específica se basa en la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (conocida como superficie B.E.T., S_{BET}). El experimento permite obtener una isoterma de adsorción en la que se representa el volumen adsorbido de N₂ frente a las distintas presiones relativas de N₂, P/P₀. El equipo usado fue el mismo que en el caso de los óxidos simples.

La Figuras 2.10, 2.11 y 2.12 con el índice (a) muestran las isotermas de adsorción – desorción de algunos óxidos mixtos y con índice (b) muestran las respectivas dependencias lineales según BET para la determinación de la superficie específica total (S_{BET}). Los valores de la superficie BET para los catalizadores de Fe-Mn se muestran en la Tabla 2.7 y 2.8.

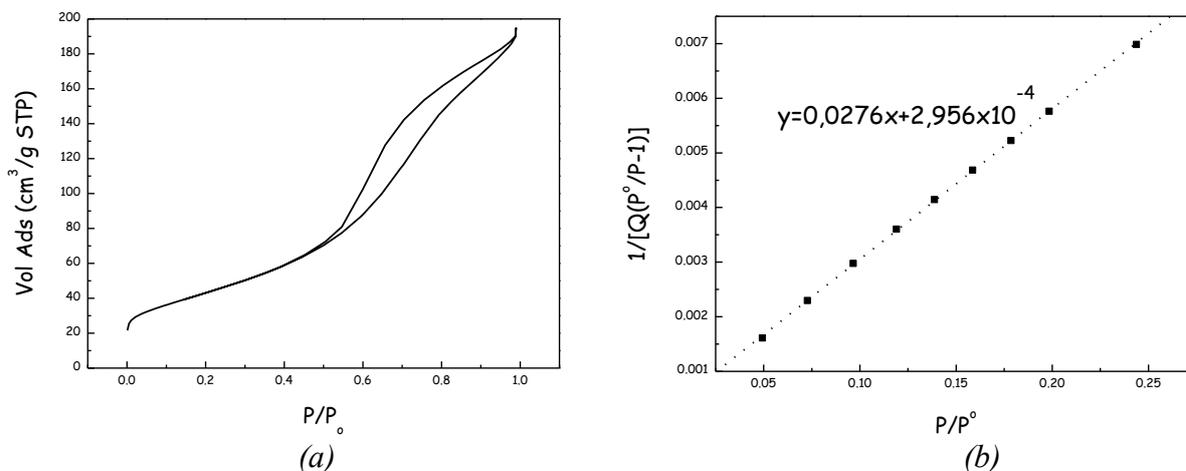
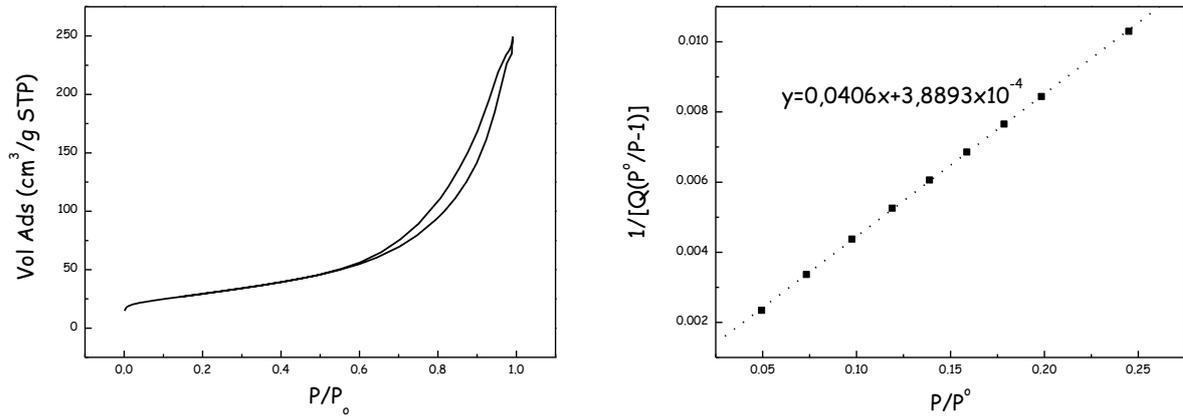


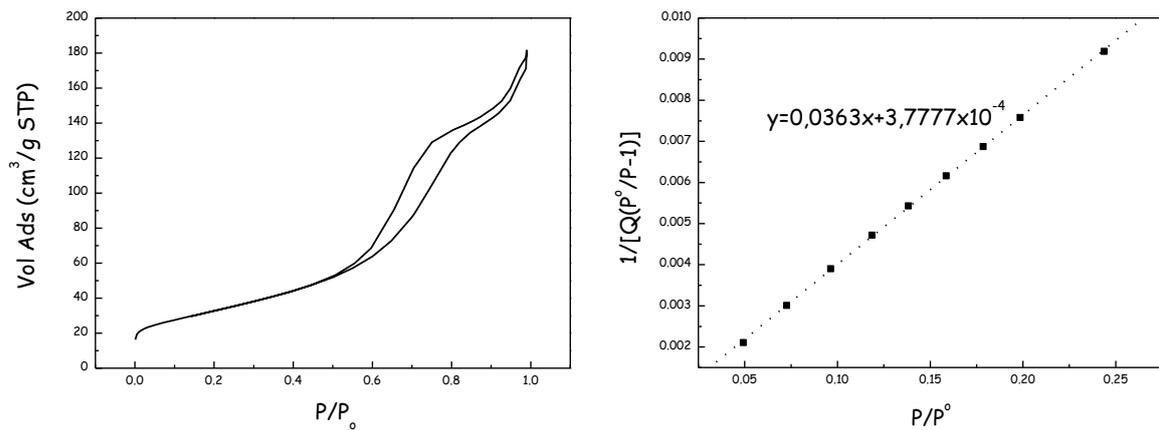
Figura 2.10. (a) Isotherma de adsorción-desorción del óxido mixto de Fe y Mn 450 °C en una proporción molar 1:1 preparados por el método 2 (Kolk). (b) dependencia lineal para determinación de la superficie total según BET, S_{BET}



(a)

(b)

Figura 2.11. (a) Isotherma de adsorción-desorción del óxido mixto de Fe y Mn 450 °C en una proporción molar 1:2 preparados por el método 2 (Kolk). (b) dependencia lineal para determinación de la superficie total según BET, S_{BET}



(a)

(b)

Figura 2.12. (a) Isotherma de adsorción-desorción del óxido mixto de Fe y Mn 450 °C en una proporción molar 2:1 preparados por el método 2 (Kolk). (b) dependencia lineal para determinación de la superficie total según BET, S_{BET}

Tabla 2.7 Superficie BET por el método 1 (Estándar)

Muestra	S_{BET} (m ² /g cat)
E-FeMn350	40,9
E-FeMn350a	106,3
E-FeMn12-350a	120,7
E-FeMn21-350a	71,6

Con respecto a los valores de la superficie BET de los óxidos mixtos preparados por el método 1 o estándar, se observa en la Tabla 2.7 que a una misma temperatura de calcinación, la superficie BET disminuye conforme aumenta la relación molar Fe:Mn del óxido mixto y presentan valores más altos los óxidos que fueron precalcificados a 170 °C por 5 horas siendo el de mayor valor el óxido que se encuentra en una proporción molar Fe:Mn de 1:2 que es de 120,7 m²/g catalizador; sin embargo en casi todos los casos las superficies BET fueron mayores en aquellos óxidos mixtos preparados por el método 2 o Kolk (Tabla 2.8) motivo por el cual se decidió profundizar en mayor detalle las muestras preparadas por este método.

Tabla 2.8 Superficie BET por el método 2 (Kolk)

Muestra	Temperatura Calcinación	S _{BET} (m ² /g cat)	S _{BET t-plot} (m ² /g cat)
K-FeMn120	Seco (120°C)	177,0	--
K-FeMn350	350°C x 3h	147,9	--
K-FeMn450	450°C x 3h	132,9	--
K-FeMn550	550°C x 3h	88,0	--
K-FeMn350a	170°C x 5h + 350°C x 3h	170,1	--
K-FeMn450a	170°C x 5h + 450°C x 3h	156,2	163,2
K-FeMn550a	170°C x 5h + 550°C x 3h	30,7	-
K-FeMn12-450a	170°C x 5h + 450°C x 3h	106,1	108,2
K-FeMn21-450a	170°C x 5h + 450°C x 3h	118,6	123,1

Con éste método también se comprobó la mejora de la superficie con el pretratamiento a 170 °C por 5 horas y la posterior calcinación a 350 °C por 3 horas de 147,9 a 170,1 m²/g catalizador. El precalentamiento a 170 °C por 5 horas estabilizó la estructura del óxido, el cual hace que su superficie aumente pero posteriores aumentos en la temperatura de calcinación ocasionaron que la superficie nuevamente decrezca pero en menor proporción. La Figura 2.13 muestra la variación de la superficie BET de los óxidos mixtos preparados por el método 2 y proporciones molares 1:1 con la temperatura de calcinación. Se puede observar que la superficie disminuye con la temperatura de calcinación que podría dar un indicio de la influencia de ésta en la estructura del óxido. El óxido tiende a ser más cristalino con el aumento de la temperatura de calcinación, por lo que superficie específica disminuye. Este detalle se discute más adelante con la difracción de rayos X. Según Zhang la superficie activa del Fe y los sitios activos decrecen con el aumento de cristalinidad [17].

Como se mencionó, este catalizador muestra una mayor área a 350 °C, sin embargo posteriores medidas de actividad en la combustión de n-hexano mostraron que a 450 °C se obtuvieron mejores resultados, es por esta razón que se decidió realizar más pruebas a 450 °C.

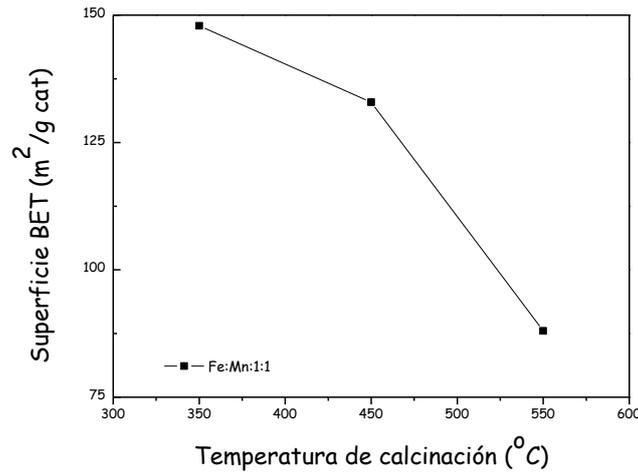


Figura 2.13. Influencia de la temperatura de calcinación de los óxidos mixtos 1:1 preparados por el método 2 (Kolk) sobre la superficie BET

En la Figura 2.14 se muestra la influencia de la composición del catalizador, previamente calentado a 170 °C por 5 horas, sobre el valor de la superficie BET para una calcinación de 450 °C por 3h. Se observa para la secuencia, que bajos contenidos en Fe conducen a altas superficies BET debido a que seguramente se trata de un sólido amorfo. Existe un mínimo en la superficie para la composición Fe:Mn:1:2 (106,1 m²/g), a partir del cual, el enriquecimiento en Fe conduce a un aumento lineal de la superficie hasta los 163,8 m²/g para el catalizador equimolar. También se cumple que las superficies BET mejoran con el precalentamiento a 170 °C por 5 horas.

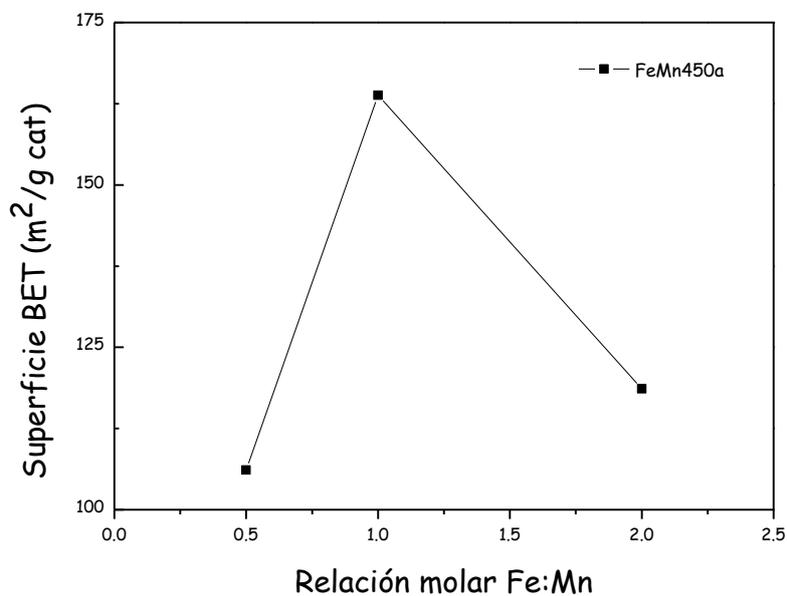


Figura 2.14. Influencia de la composición del catalizador en el óxido mixto Fe-Mn preparado por el método 2 y calcinado a 450 °C sobre el valor de la superficie BET

Superficie BET de las muestras soportadas

En la Tabla 2.9 se presentan los valores de la superficie BET de la arcilla natural y de las muestras pilaradas con Al y Ti, todas sin calcinar y en la Tabla 2.10, los valores de la superficie BET de las mismas muestras pero calcinadas.

Tabla 2.9 Valores de de la superficie BET de las arcillas sin calcinar

Muestra	Cond. de calcinación	S_{BET} (m ² /g cat.)
Arcilla natural	Sin calcinación	31
Al-PILC		214
Ti-PILC		256

Tabla 2.10 Valores de la superficie BET arcillas calcinadas

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	$S_{microp.}$ (m ² /g)	$S_{mesop.}$ (m ² /g)
Al-PILC	189,01	123	66
Ti-PILC	245,64	4	242

La Tabla 2.9 muestra que el área superficial de la arcilla natural se multiplica por 7 u 8 luego del apilaramiento, lo que hace que la arcilla pilarada sea interesante como soporte catalítico.

Al calcinar la arcilla pilarada su área superficial disminuye, en el caso de Ti-PILC lo hace en menos intensidad que el Al-PILC (Tabla 2.10). Los valores de la superficie de los catalizadores Fe-Mn soportados sobre las arcillas Al-PILC y Ti-PILC se muestran en las Tablas 2.11 (para el dopaje A) y 2.12 (para el dopaje B). Al introducir la fase activa Fe-Mn, el área superficial total disminuye, en ambos métodos de impregnación. La arcilla pilarada con Al (Al-PILC) al doparla con el óxido mixto de Fe:Mn 1:1 disminuye su superficie microporosa e incrementa su superficie mesoporosa mientras que la arcilla pilarada con Ti (Ti-PILC) disminuye tanto la superficie microporosa como la mesoporosa (Tabla 2.10 vs Tabla 2.11). En la Tabla 2.12 se observa también que al aumentar la temperatura de calcinación, el área superficial disminuye, sobretodo hay una disminución de la superficie microporosa en favor de la mesoporosa.

Tabla 2.11 Superficie BET de Dopaje A

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	$S_{microp.}$ (m ² /g)	$S_{mesop.}$ (m ² /g)
Fe-Mn 1:1/Al-PILC	120	29	91
Fe-Mn 1:1/Ti-PILC	188	2	186

Tabla 2.12 Superficie BET de Dopaje B

Muestra	S_{BET} (m²/g)	S_{microp.} (m²/g)	S_{mesop.} (m²/g)
Al-PILCbFeMn300 Dop B	120	40	80
Al-PILCbFeMna DopB	98	12	86

2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis termogravimétrico de las muestras mixtas a partir una mezcla de hidróxido de hierro y de manganeso en presencia de aire para comprobar las especies químicas formadas durante los tratamientos térmicos durante la calcinación a 350 °C por 3 h y finalmente hasta 590 °C, empleando una rampa de calentamiento a 2 °C por minuto. Se estudiaron también los efectos de la etapa de precalentamiento a una temperatura de 170 °C por 5 h (Figura 2.15 y 2.16) y luego el efecto de la composición metálica Fe/Mn en el óxido mixto en las proporciones 1:1, 1:2 y 2:1 (Figura 2.16, 2.17, 2.18).

En la figura 2.15 se presenta el termograma de la mezcla de hidróxido de Fe y Mn preparados por el método 2 en proporción 1:1 manteniendo la temperatura a 350 °C por 3 h. En la figura 2.15 se observa que hay dos cambios de pendiente destacables: uno inicialmente hasta la temperatura de 170 °C aproximadamente (Zona 1), donde se produce una pérdida de masa 5,1492 mg (10,34 % del total) y otro hasta los 350 °C (Zona 2), en donde se produce una pérdida de peso de 12,908 mg (25,93 % del total), que se puede atribuir a la deshidratación del material inicial y eliminación de nitratos remanentes de la solución precursora inicial. El aumento posterior de las temperaturas hasta 590 °C provocó una pérdida casi despreciable de masa de masa del orden de 1,7 % (Zona 3) debido a la formación de óxidos, al parecer, bastante estables. Entonces, la pérdida de masa total sin considerar la zona 1 fue de fue de 27,63 % respecto al peso total inicial, considerando que la masa inicial fue 49,7818 mg y la masa final, 36,247 mg.

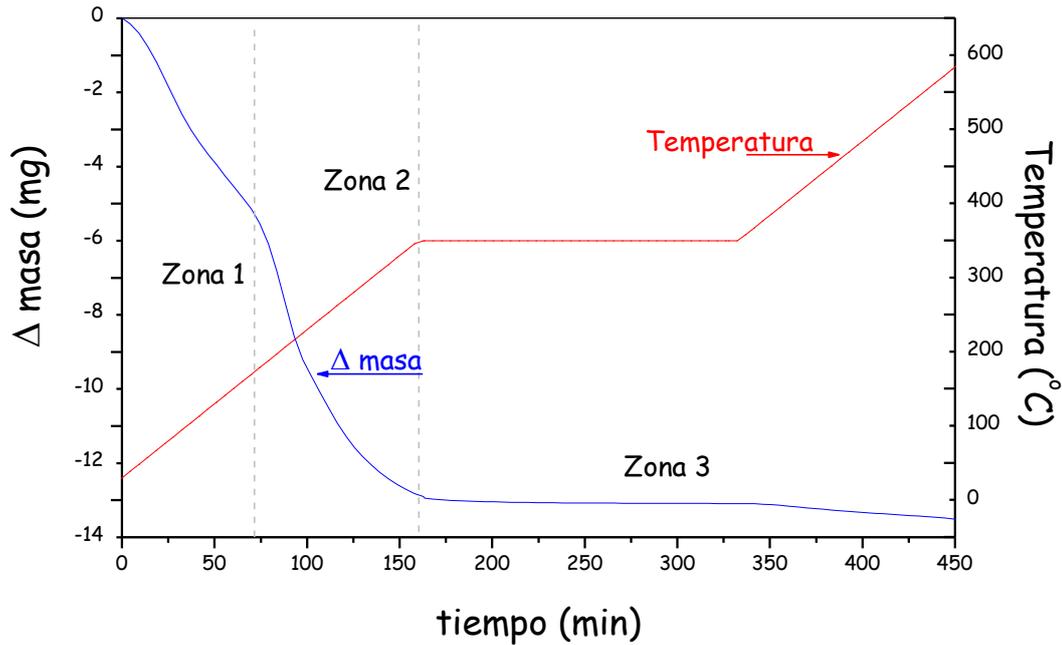
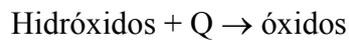


Figura 2.15. Termograma de la mezcla de hidróxido de Fe y Mn preparados por el método 2 en proporción 1:1 manteniendo la temperatura a 350 °C por 3 horas

Teóricamente, si se considera que el óxido formado después de la etapa de calcinación como una mezcla física de Fe_2O_3 y óxido de Mn, en una de las formas siguientes: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , según la reacción estequiométrica:



se produciría diferentes pérdidas de masa correspondientes a los valores mostrados en la Tabla 2.13.

Tabla 2.13. Tabla comparativa de la pérdida de peso

Mezcla física de óxidos	Pérdida de peso (%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	1,74
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	16,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	14,79
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	22,96

Como se mencionó la pérdida de masa para la mezcla de hidróxido de Fe y Mn preparados por el método 2 en proporción 1:1 manteniendo la temperatura a 350 °C por 3 horas fue de **27,63 %** pero este valor no coincide con ninguno de los mostrados en la tabla 2.7, por lo que se puede inferir que no se ha formado una simple mezcla física de óxidos.

En la Figura 2.16 se muestra el termograma de la mezcla de hidróxidos de Fe y Mn en proporción 1:1 pero a diferencia de la muestra anterior se precalentó a 170 °C por 5 h y luego se calcinó a 450 °C por 3 h. Se observa que inicialmente hasta los 170 °C se produce una pérdida de masa de 4,3566 mg (6,91 % del total) que se puede atribuir a la

pérdida de agua (Zona 1). Durante las 5 h que se mantuvo constante la temperatura a 170 °C, no se aprecia una disminución tan pronunciada de masa con una pérdida sólo del 1,16 % durante estas 5 horas (Zona 2). El paso a temperaturas más altas, hasta 450 °C, provoca otra pérdida pronunciada de masa de 11,24 % (Zona 3) debido a la formación del óxido y durante las 3 horas que dura la calcinación se aprecia una disminución mínima de la masa de 0,64% (Zona 4). Entre los 450 °C y los 600 °C no se produce un cambio considerable en masa, lo que se puede atribuir a la formación de una especie estable a partir de los 450 °C (Zona 5).

De manera similar al caso anterior, a partir de la Figura 2.16, el porcentaje de pérdida de masa que se produce al calentar la muestra hasta los 450 °C, sin considerar la etapa de deshidratación, fue de **11,88 %** (11,24+0,64), magnitud que tampoco coincide con ninguno de los mostrados en la Tabla 2.7, lo que no se formado una mezcla física de óxidos.

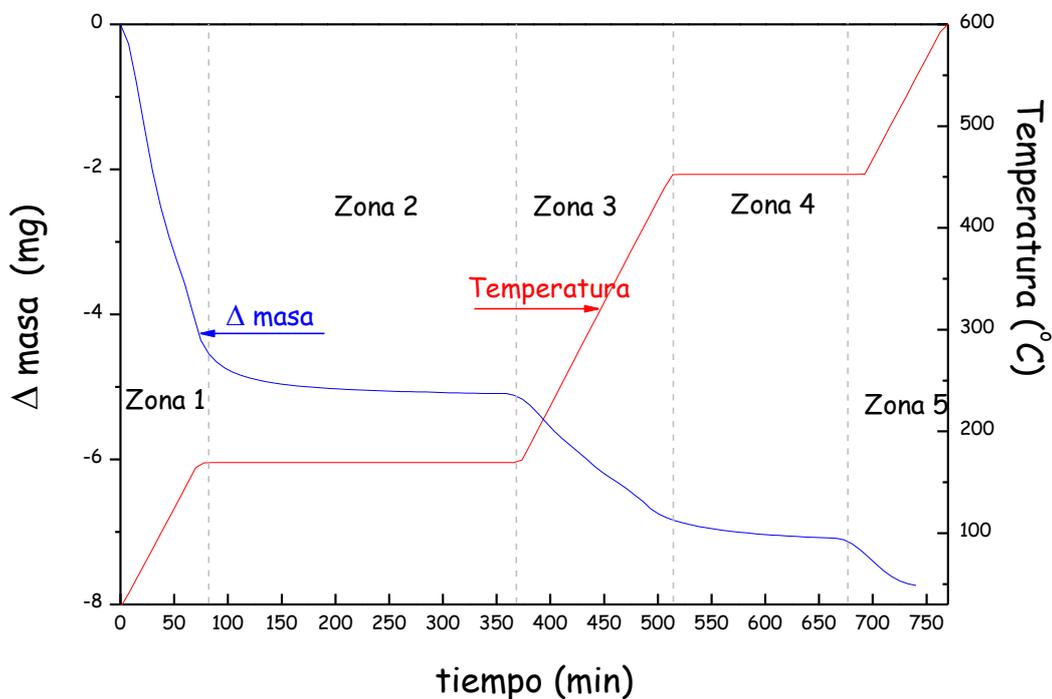


Figura 2.16. Termograma de la mezcla de hidróxido de Fe y Mn preparados por el método 2 en proporción 1:1 manteniendo a 170 °C por 5 horas y 450 °C por 3 horas

Adicionalmente, se realizó un estudio termogravimétrico de la mezcla de hidróxidos preparados en diferentes proporciones estequiométricas de los metales Fe:Mn a 1:2 y 2:1, sometidas a temperaturas similares a las anteriores, es decir, pasando por un precalentamiento de 170 °C por 5 h y luego calcinando a 450 °C por 3 h. Los resultados se presentan en las Figuras 2.17 y 2.18, respectivamente.

Para la mezcla preparada a partir de 1:2 de Fe y Mn (Figura 2.17) se observa inicialmente que hasta los 170 °C se produce una pérdida de masa de 2,3934 mg (5,03 % del total) que se puede atribuir a la pérdida de agua (Zona 1). Durante las 5 horas que se mantuvo los 170 °C, se aprecia una mínima disminución como en el caso anterior (Fe:Mn 1:1) con una pérdida de sólo 0,69 % durante estas 5 h (Zona 2). El paso a temperaturas más altas, hasta 450 °C, provoca otra pérdida pronunciada de masa del

7,68 % (Zona 3) debido a la formación del óxido y durante las 3 horas que dura la calcinación se aprecia una disminución mínima de la masa de 0,74% (Zona 4). Entre los 450 °C y los 600 °C no se aprecia un cambio considerable en la masa lo que se puede atribuir a la formación de una especie estable a partir de los 450 °C (Zona 5). Por tanto, el porcentaje total de pérdida de masa que se produce al calentar la muestra hasta los 450 °C, sin considerar la etapa de deshidratación, fue de **8,42 %** (7,68+0,74), magnitud que no coincide con ninguno de los mostrados en la tabla 2.7, por lo que tampoco se ha formado una mezcla física de óxidos.

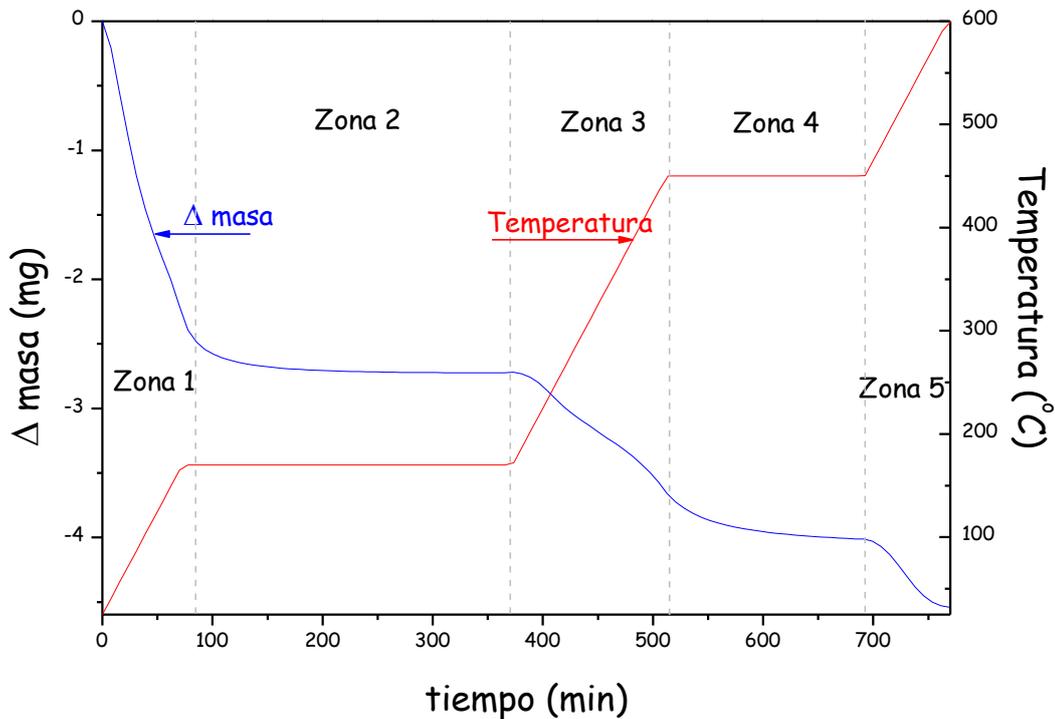


Figura 2.17. Termograma de la mezcla de hidróxido de Fe y Mn preparados por el método 2 en proporción 1:2 manteniendo a 170 °C por 5 horas y 450 °C por 3 horas

Para la mezcla 2:1 de Fe y Mn (Figura 2.18) se observa inicialmente que hasta los 170 °C se produce una pérdida de masa de 8,5152 mg (10,52 % del total) que se puede atribuir a la pérdida de agua (Zona 1). Durante de 5 horas que se mantuvo a 170 °C, se aprecia una mínima disminución como en el caso de Fe:Mn 1:1, de sólo de 1,40 % (Zona 2). El paso a temperaturas más altas hasta 450 °C, provocó otra pérdida pronunciada de masa de 16,66 % (Zona 3) debido a la formación del óxido y durante las 3 horas que dura la calcinación se produjo una disminución mínima de masa de 0,47% (Zona 4). Entre los 450 °C y los 600 °C no se observó un cambio considerable de masa, lo que se puede atribuir a la formación de una especie estable a partir de los 450 °C (Zona 5). La pérdida de masa total en este caso, sin la etapa de deshidratación fue de 13,8627 mg que representa **17,13 %** respecto al peso inicial total, que no coincide con ninguno de los valores de la tabla 2.7.

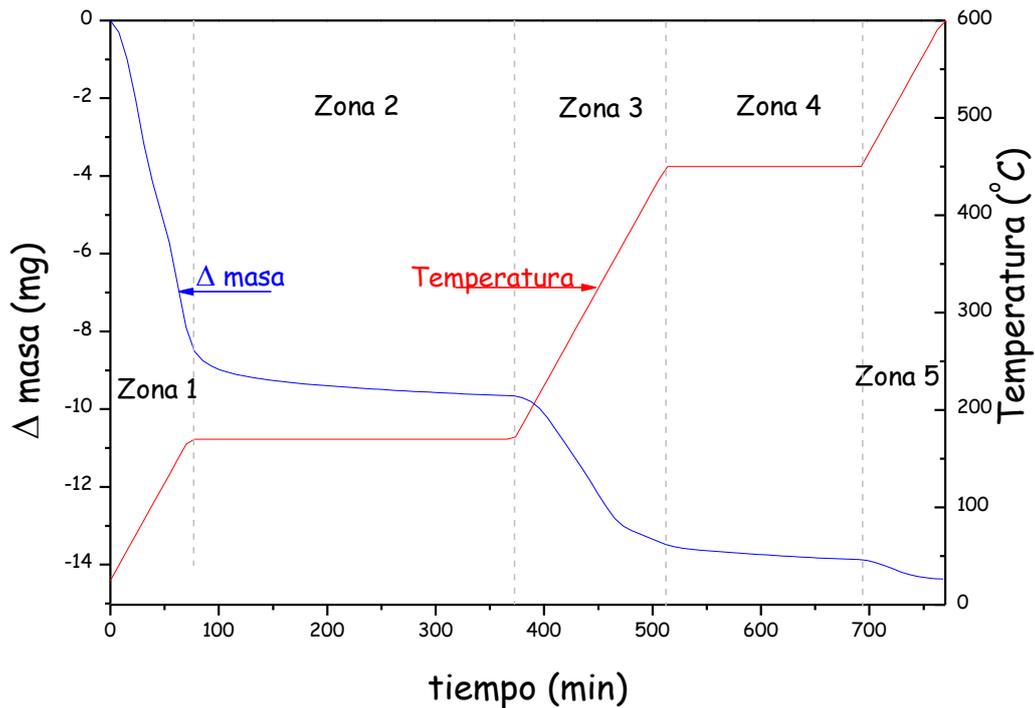


Figura 2.18. Termograma de la mezcla de hidróxido de Fe y Mn preparados por el método 2 en proporción 2:1 manteniendo a 170 °C por 5 horas y 450 °C por 3 horas

Los resultados de pérdidas de masa de las mezclas de hidróxidos preparados por el método 2 (Kolk), luego de pasar los diferentes tratamientos térmicos se resumen en la tabla 2.14.

Tabla 2.14. Resumen de resultados del TGA de los hidróxido puros y mixtos preparados por el método 2 (Kolk)

Muestra	%masa perdida respecto del total
K-Fe350a	21,72
K-FeMn350	27,63
K-FeMn21-450a	17,13
K-FeMn450a	11,88
K-FeMn12-450a	8,42
*K-Mn350	5,00

*TGA realizado en atmósfera de N₂

De acuerdo a los datos teóricos detallados anteriormente vemos que los resultados en general no coinciden con ningunas de las opciones que se hubieran tenido si los óxidos estuvieran mezclados físicamente lo que nos da un indicio de que el óxido formado es probablemente un óxido mixto, que se confirma por los análisis XRD y TPR. Al parecer, el precalentamiento a 170 °C facilitó la deshidratación y la descomposición de

los nitratos del material precursor inicial, como se aprecia en los perfiles TGA de las figuras 2.16 y 2,17 y el pretratamiento además ha contribuido al desarrollo de mayor superficie BET, como se observa en la tabla 2,7 al comparar la superficie de E-FeMn350a ($106 \text{ m}^2/\text{g}$) con la de E-FeMn350 ($41 \text{ m}^2/\text{g}$) .

2.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Se realizó un análisis de difracción de rayos X de una mezcla de hidróxido de hierro y manganeso preparados por los métodos 1 y 2, en una proporción molar 1:1 de los metales con precalentamiento de $170 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas y sin precalentamiento y una posterior calcinación a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, con el fin de observar el efecto de éste precalentamiento sobre la estructura de las especies formadas. La Figura 2.19 muestra una comparación de los difractogramas de éstos óxidos preparados por el método 1 y se observa cómo el hierro presenta una estructura cristalina bien caracterizada por el patrón de hematita mientras que el óxido mixto calcinado directamente a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ es amorfo y se pueden encontrar algunos picos adicionales que podrían pertenecer a Mn. Su homólogo pretratado es mucho mas cristalino, esto contribuye a pensar en que al hacer la meseta de $170 \text{ }^\circ\text{C}$ en la rampa de calcinación se ayuda a estabilizar la estructura y contribuye al desarrollo de mayor superficie BET (Tabla 2.7). Además en él se pueden ver claramente los mismos picos que en el hierro pero con más ruido de fondo. El Mn se muestra como Mn_3O_4 aunque la presencia de picos más pequeños hace pensar que podría estar presente en otras de sus formas en cantidades menores, como corrobora el análisis TGA.

En cuanto al Mn que ya tiene picos bien definidos cuando solamente se procede al secado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ [18], aunque se encuentra en más de un estado de oxidación, se observa sobretodo la forma Mn_3O_4 .

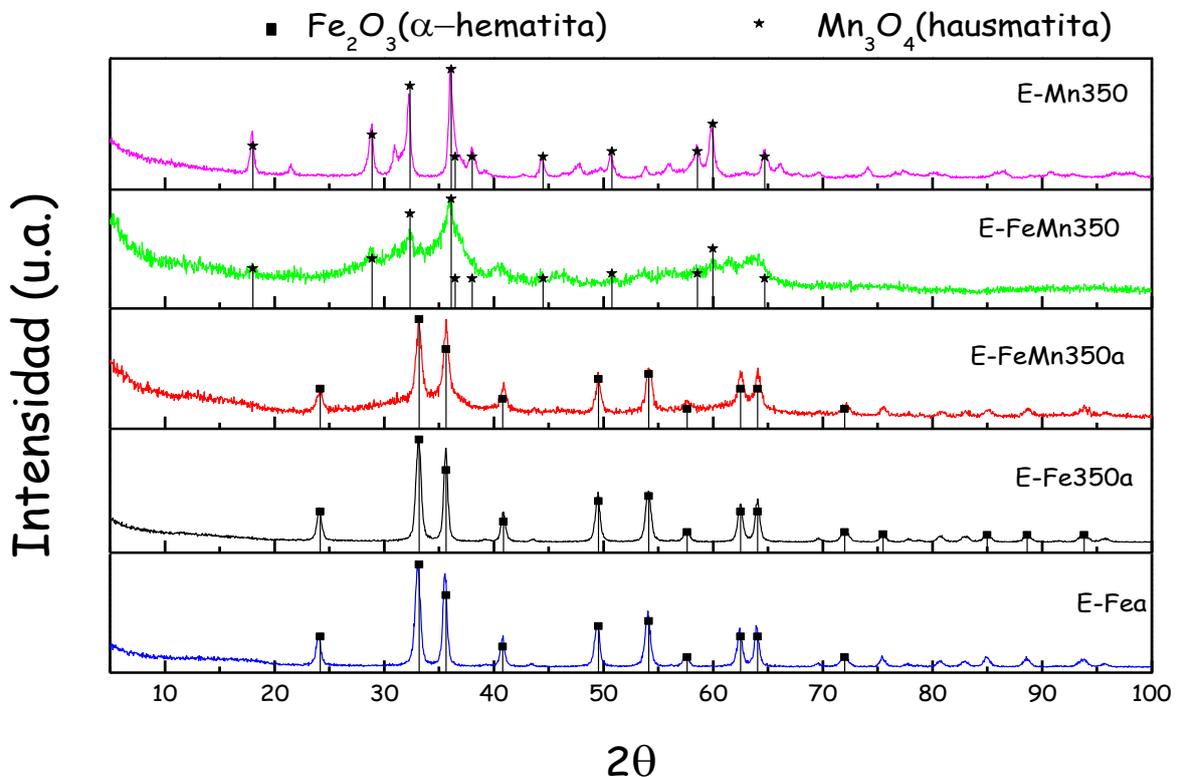


Figura 2.19. Difractograma de óxidos mixtos máxicos Fe:Mn (1:1), preparados por el método 1

Como ya se anticipa en otros estudios [2,19], los óxidos mixtos de Fe:Mn calcinados por debajo de 550 °C no son muy cristalinos. En la Figura 2.20 se puede observar el efecto de la temperatura de calcinación en los óxidos mixtos de Fe y Mn por el método 2 y en proporción molar 1:1 y sin precalentamiento. Las muestras calcinadas a temperaturas menores a 350 °C presentan líneas de difracción anchas indicando la formación de fases muy amorfas. La muestra calcinada a 550 °C es suficientemente cristalina para identificar las fases. Algunos trabajos sugieren que a 550 °C se presenta una espinela no-estequiométrica tipo α - MnFeO_3 con alta presencia de α - Fe_2O_3 y α - Mn_2O_3 [2]. Los resultados mostrados del análisis XRD en este trabajo indican la formación mayoritaria de fase α -hematita pero también se presentan picos característicos del óxido mixto FeMnO. Teniendo esto en cuenta, se podría decir que aparentemente se forma hausmatita (Mn_3O_4) a bajas temperaturas (120°C) y a 550°C predomina la estructura hematita, existiendo transiciones fásicas en el intervalo de 120 a 550 °C.

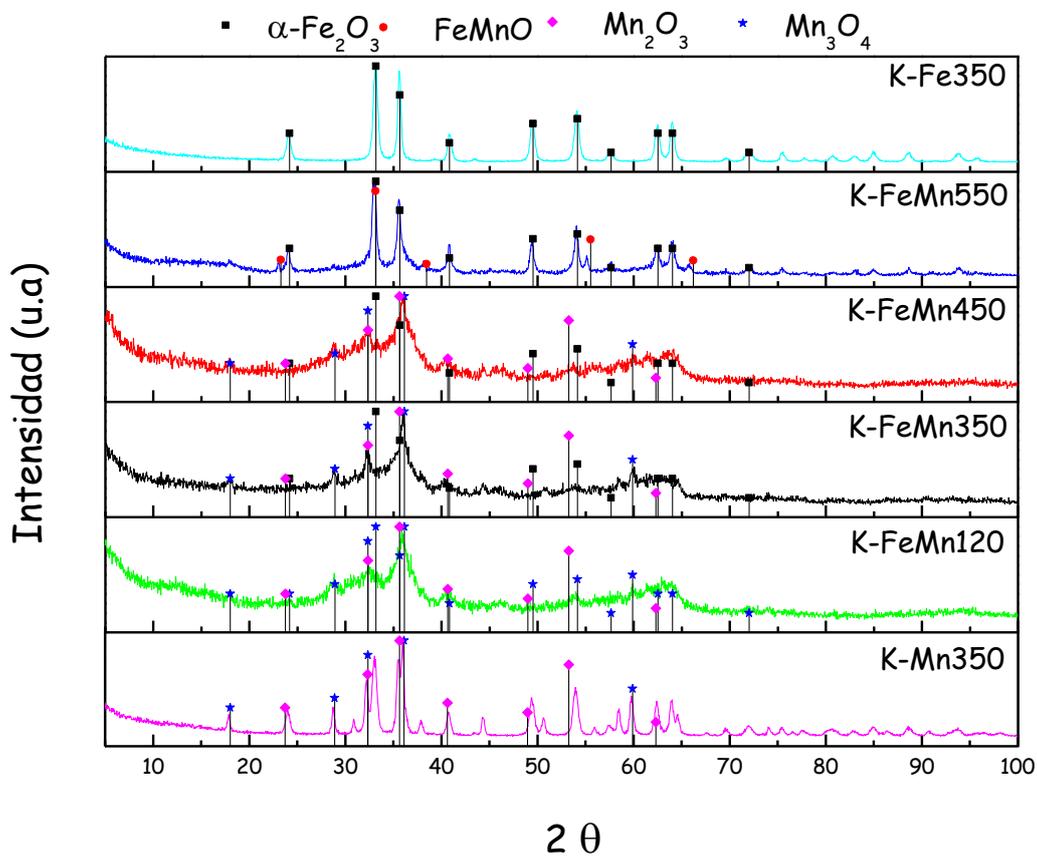


Figura 2.20. Difractograma de los óxidos mixtos másicos de Fe y Mn 1:1 calcinados a 350, 450 y 550 °C preparados por el método 2

A diferencia del método 1 o Estándar, en éste método al hacer el pretratamiento de calcinación a 170 °C, las muestras siguen siendo poco cristalinas a 350 °C y 450 °C (Figura 2.21). Por lo demás, se ven las mismas especies que en el caso de no mantener a

170 °C durante 5 h, es decir estructuralmente no existen diferencias entre las muestras que fueron sometidas al precalentamiento y las que no lo fueron.

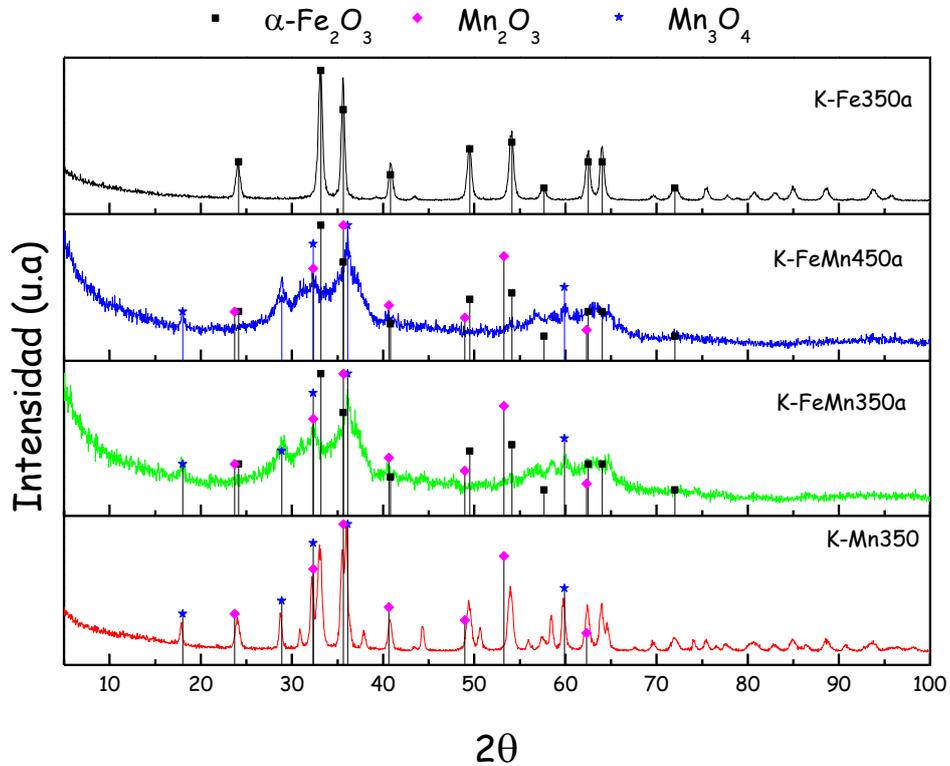


Figura 2.21. Difractograma de los óxidos mixtos máxicos de Fe y Mn 1:1 calcinados a 350 y 450 °C con precalentamiento a 170 °C por 5 horas preparados por el método 2

Respecto a los difractogramas de los óxidos mixtos Fe-Mn con composición 2:1 o 1:2 respecto a las muestras equimolares, todos con pretratamiento a 170 °C durante 5 h y calcinados a 450 °C por 3 h se observa, en general, poca cristalinidad con formación mayoritaria de fase α -hematita con presencia de picos característicos del óxido mixto FeMnO (Figura 2.22).

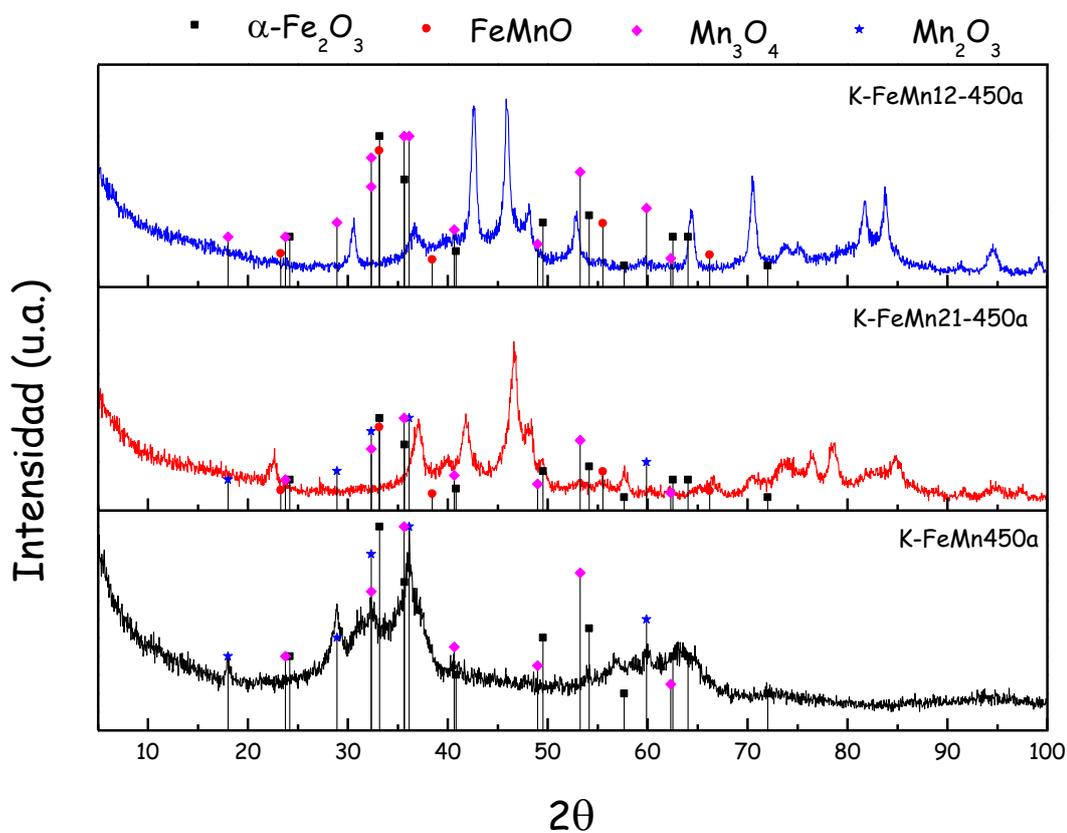


Figura 2.22. Difractograma de los óxidos mixtos máxicos de Fe y Mn 1:1, 1:2 y 2:1 calcinados a 450 °C con precalentamiento a 170 °C por 5 horas preparados por el método 2

2.3.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Para estudiar la influencia sinérgica de los componentes metálicos Fe-Mn sobre las propiedades redox del sistema mixto, y asegurar por tanto la formación del óxido mixto a las temperaturas de calcinación utilizadas en la preparación de óxidos mixtos Fe-Mn, se han realizado experimentos de reducción a temperatura programada de los óxidos simples y del sistema mixto preparados por el método 1 (estándar) y método 2 (Kolk).

En la Figura 2.23 se observa que, para los catalizadores preparados por el método estándar, al comparar los perfiles TPR de las muestras E-FeMn350 con E-FeMn350a y al realizar el pretratamiento de 170 °C por 5 h en la calcinación, se mejora la reducibilidad del óxido, desplazándose el pico de reducción a la izquierda, de 430 °C para E-FeMn350 a 402 °C para E-FeMn350a, y por tanto, reduciéndose la muestra mixta a temperaturas menores. Además en el primer tramo del óxido mixto con pretratamiento a 170 °C por 5 h se puede observar también el efecto promotor del Mn en la muestra E-FeMn350a, apareciendo el primer pico a menor temperatura (402°C) que en el caso de la muestra E-Fe350a (412,5 °C), calcinado directamente a 350 °C.

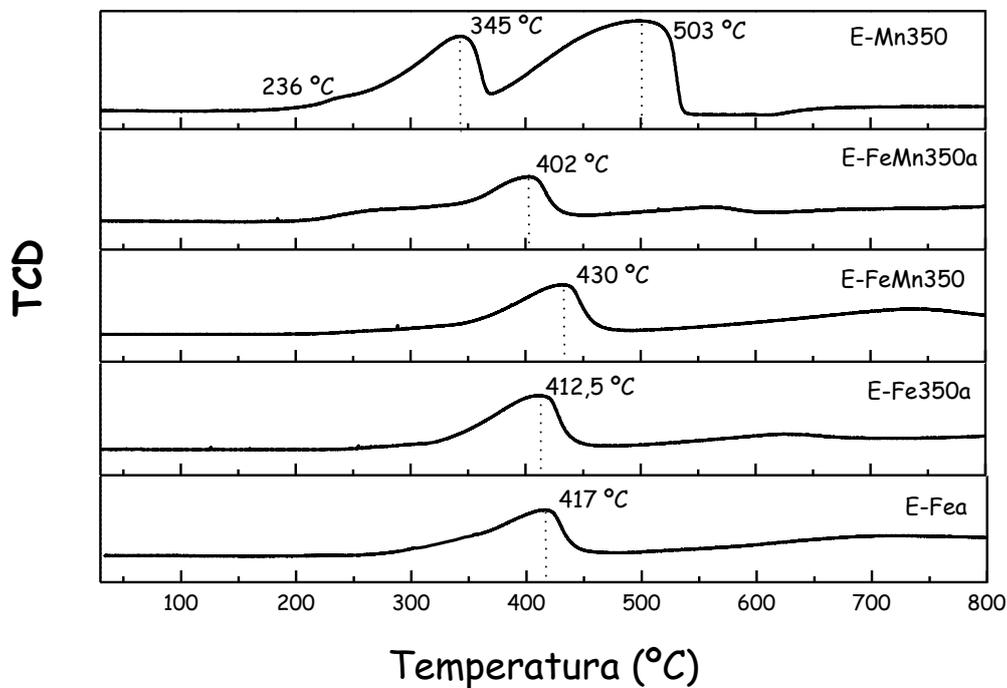


Figura 2.23. Termograma TPR del óxido mixto de Fe y Mn 1:1 con y sin precalentamiento de 170 °C, todos preparados por el Método 1 (estándar)

En la Figura 2.24 se observa en general, para los catalizadores preparados por el método Kolk, una mejor reducibilidad con relación al método estándar tanto para los óxidos simples como para las muestras mixtas, como se observa, por ejemplo, para la muestra K-Fe350 con pico de reducción a la temperatura 380°C (Figura 2.24) en comparación con E-Fe350a con pico de reducción a 412 °C (Figura 2.23), para la muestra K-Mn350 con picos de reducción a las temperaturas 340°C y 470°C (Figura 2.24) en comparación con E-Mn350 con pico de reducción a 345 °C y 503°C (Figura 2.23) y para la muestra K-FeMn450a con pico de reducción a las temperaturas 350 °C (Figura 2.24) en comparación con E-FeMn350a con pico de reducción a 402 °C (Figura 2.23).

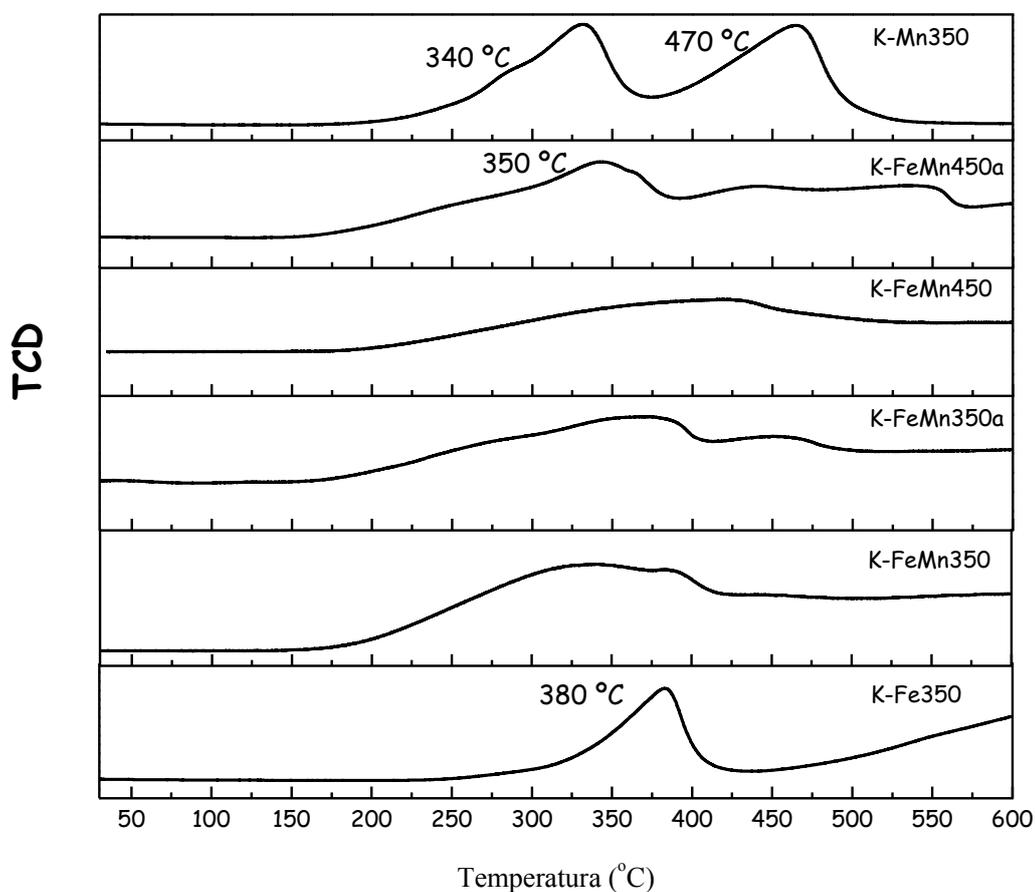


Figura 2.24. Termograma TPR del óxido mixto de Fe y Mn 1:1, calcinados a 350 °C y 450 °C con y precalentamiento de 170 °C, todos preparados por el método 2 (Kolk)

Para estudiar la influencia de la composición metálica en las propiedades redox del sistema mixto en comparación con el sistema equimolar, se han realizado algunos ensayos adicionales con los catalizadores K-FeMn12-450a y K-FeMn21-450a preparados por el método Kolk (Figura 2,25). Se puede observar que en la Figura 2,35 una influencia favorable en la reducibilidad en la muestra K-FeMn12-450a (pico de reducción a 280 °C) en comparación con la muestra equimolar K-FeMn-450a (pico de reducción a 345 °C), ambos preparados en las mismas condiciones.

El balance general del análisis TPR en todas las muestras mixtas revela que, independientemente del método de preparación, los perfiles de reducción TPR no coinciden con los perfiles de las muestras basadas en óxidos simples, reflejando que la muestra mixta no constituye una simple agregación física de los óxidos simples sino un óxido mixto, confirmando los resultados obtenidos por el análisis XRD y TGA de los catalizadores.

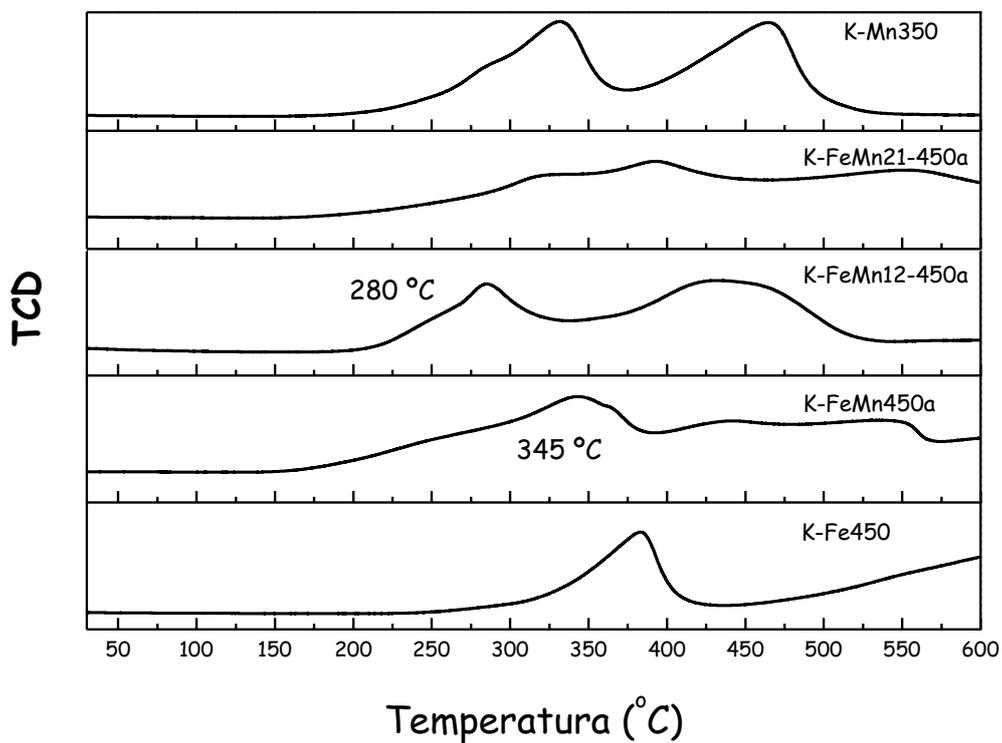


Figura 2.25. Termograma TPR del óxido mixto de Fe y Mn 1:1, 1:2 y 2:1 calcinados a 450 °C con precalentamiento de 170 °C, todos preparados por el Método 2 (Kolk)

2.3.5 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Del análisis FTIR de los óxidos puros vistos anteriormente y por la forma que presenta el espectro FTIR de los óxidos mixtos calcinados a 350 y 450 °C mostrado en las Figuras 2.26 y 2.27, respectivamente, parece haberse formado óxido mixto por lo siguiente:

- 1) Las señales más características del óxido de Fe y óxido de Mn en el rango de 630 a 649 cm^{-1} en el Fe-Mn desaparecen formando señales débiles a 608 (Figura 2.26) y 606 cm^{-1} (Figura 2,27) a las temperaturas de 350 y 450°C, respectivamente.
- 2) A la temperatura 350°C, la banda del Fe a 446 cm^{-1} se convierte en señales de baja intensidad (hombros) a 455 cm^{-1} y 424 cm^{-1} (Figura 2.26).
- 3) Las bandas más intensas del Mn a 649 cm^{-1} (cal. 450°C) y a 630 cm^{-1} (cal. 350°C) prácticamente desaparecen a las mismas temperaturas en la muestra de Fe-Mn.

Los resultados obtenidos del análisis FTIR revelarían también la formación del óxido mixto en los catalizadores preparados, anteriormente confirmado por el análisis XRD, TGA y TPR.

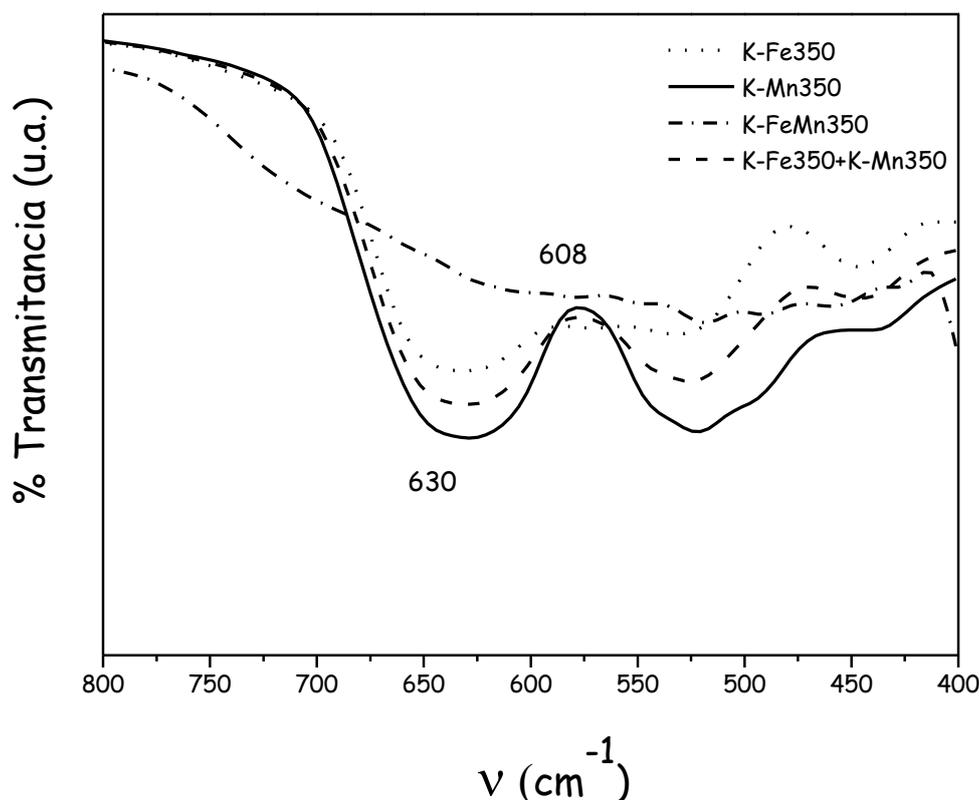


Figura 2.26. Espectro FTIR de los óxidos mixtos de Fe y Mn calcinados a 350 °C preparados por el método 2 (Kolk)

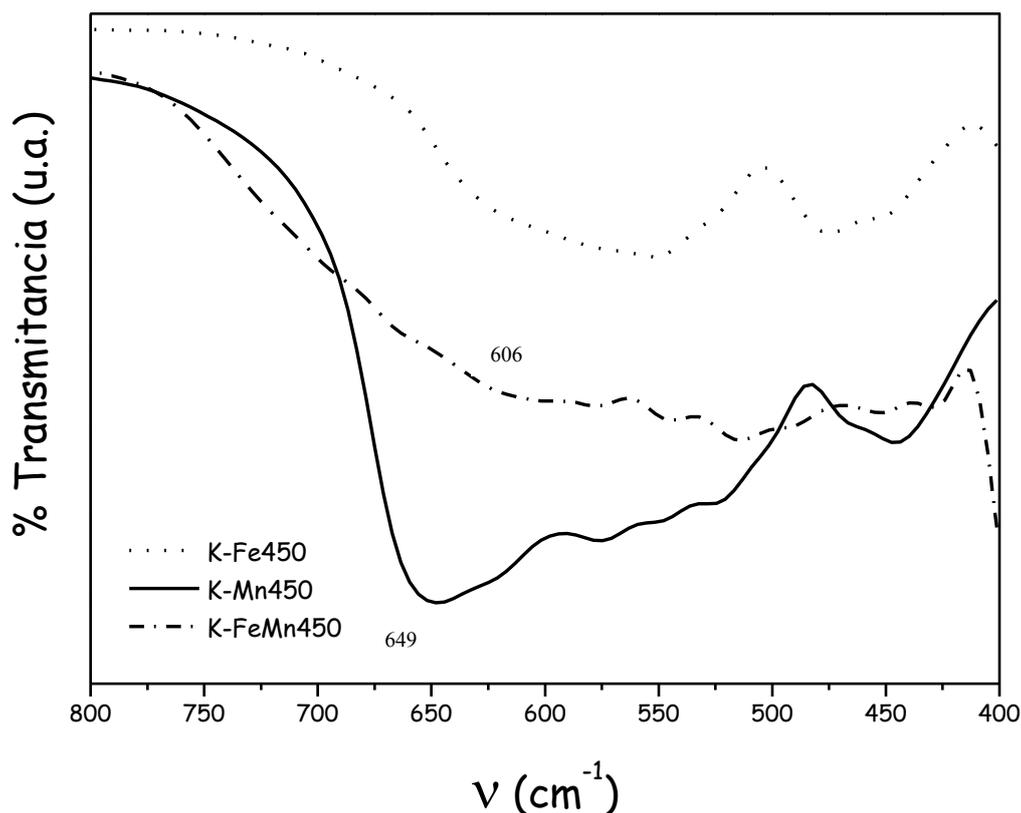


Figura 2.27. Espectro FTIR de los óxidos mixtos de Fe y Mn calcinados a 450 °C preparados por el método 2(Kolk)

2.3.6 Espectrometría de Plasma de Inducción Acoplada (ICP)

Para obtener los valores reales obtenidos de las cargas metálicas introducidas en los catalizadores durante el método de preparación se ha aplicado la técnica del espectrometría de emisión con fuente de plasma de inducción (ICP) realizado en el laboratorio de análisis químico de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza y cuyos resultados se muestran en la Tabla 2.15. Se puede inferir de la Tabla 2.15 que las cargas nominales Fe/Mn en las muestras mixtas preparadas por el método 2 (Kolk) obtenidas en laboratorio coinciden en general con los valores Fe/Mn (ICP), avalando las técnicas de preparación de los catalizadores mixtos empleadas en este trabajo.

Tabla 2.15. Cargas metálicas de los óxidos mixtos obtenidos por el análisis ICP

Muestra	Fe ICP	Mn ICP	Fe/Mn ICP	Cargas Nominales Metal/ Mn
K-FeMn450a	666,6	617,7	1,079	1,0
K-FeMn12-450a	384,8	760,2	0,506	0,5
K-FeMn21-450a	752,7	278,4	2,704	2

2.4 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO

Los experimentos de medición de la actividad catalítica han sido realizados en el laboratorio de reactores catalíticos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

En todos los experimentos la concentración de hexano con la que se ha trabajado es de aproximadamente 2000 ppm. Para conseguirla, el aire de alimentación se subdivide en dos corrientes, una de ellas, va a una batería de absorbedores donde se satura por completo de hexano a 0 °C. La otra corriente diluye a la saturada en la proporción adecuada hasta conseguir las 2000 ppm deseadas en la entrada al reactor.

El reactor, es un tubo en U con una frita en un lado sobre la que se colocan los distintos catalizadores a analizar mezclados con cuarzo en polvo en una relación $\frac{1}{2}$, con el fin de evitar puntos calientes en el lecho de catalizador. El reactor está ubicado en un horno que permite realizar el experimento a distintas temperaturas controladas por un termopar cuyo extremo se sitúa en el lecho de catalizador.

Los gases de salida se analizan en un cromatógrafo de columna empaquetada y detector FID. Para registrar las cantidades de CO y CO₂, en la reacción de combustión en el reactor catalítico, estos gases tras salir de la columna, se han introducido en un metanizador que es otro reactor en la que se realiza la hidrogenación del CO y el CO₂ en metano, permitiendo así ser detectados por el detector FID.



Figura 2.28. Sistema experimental para combustión de n-hexano en un reactor de lecho fijo.

La Figura 2.28 muestra una vista panorámica del equipo experimental para la combustión de n-hexano utilizado para la determinación de la actividad catalítica y estabilidad térmica de los catalizadores másicos y soportados. A continuación se describirá en detalle cada una de las partes del sistema experimental constituido en tres partes fundamentales: sistema de alimentación, sistema de reacción catalítica y sistema de análisis.

2.4.1 SISTEMA DE ALIMENTACIÓN

Los experimentos para la medición de la actividad catalítica de los catalizadores se han realizado en el Laboratorio de Reactores del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza durante mi estancia de investigación realizada en el periodo junio-julio del 2008. A continuación describo en detalle el sistema de alimentación y reacción.

La alimentación de los gases de reacción (aire comprimido, H₂, He) se ha realizado mediante tuberías de nylon de 6 mm de diámetro interno, conectadas por manoreductores a las botellas de almacenamiento. En la tabla 2.16 se describe la calidad de pureza y procedencia de los gases empleados en este trabajo. El caudal de alimentación para la mezcla reactiva ha constituido de 2 corrientes: una de aire, que satura de n-hexano por arrastre y otra de dilución, para lograr la concentración deseada de n-hexano (2000 ppmV). Las corrientes de saturación y de dilución son controladas por sendos medidores de flujo másico (marca Brooks Instruments B.V., modelo 5850TR), que han permitido establecer una corriente continua, constante y reproducible en todo el sistema de reacción, incluido la corriente de hidrógeno que va al metanizador (Figuras 2.29).

Tabla 2.16. Descripción de los gases empleados en el sistema experimental de este trabajo

GAS	FABRICANTE Y PUREZA	USO
H₂	Air Liquide S.A. – Alfa 1 Impurezas: H ₂ O < 3ppmV, O ₂ < 2 ppmV, C _n H _m < 0,1 ppmV	Cromatógrafo Metanador
Aire sintético 80161 21% ± 1 % O₂ Resto N₂	Air Liquide S.A.- Alfa 1 Impureza: H ₂ O < 10 ppmV, C _n H _m < 0,1 ppmV	Reacción Cromatógrafo.
He	Air Liquide S.A.- Alfa 1 Impureza: H ₂ O < 3 ppmV, O ₂ < 2 ppmV, C _n H _m < 0,5 ppmV	Cromatógrafo
Mezcla de calibrado	Praxair, n-hexano 1000ppm N ₂ balance	Cromatógrafo
Mezcla de calibrado	Linde MS, composición: CO ₂ 5%, CO 5%, O ₂ 20% y Ar balance	Cromatógrafo



Figura 2.29. Medidor/controlador de flujo másico de los gases

Caja de control de los medidores de flujo másico

Con la caja de control marca Brooks Instruments B.V mostrado en la Figura 2.30, modelo 0154, se puede colocar un caudal de alimentación como punto de consigna, de tal manera que el caudal de alimentación al reactor sea constante a lo largo del experimento.



Figura 2.30. Caja de control de los medidores de flujo másico de alimentación

Válvulas de tres vías

La válvula de tres vías mostrada en la Figura 2.31 (izquierda) marca la forma de medida de la presión dentro del reactor catalítico. Mediante la otra válvula de tres vías mostrada en la Figura 2.31 (derecha) se envía la corriente de alimentación a un reactor de membrana o al nuestro, de lecho fijo. Con esta válvula y con otra tras la batería de tanques de saturación se pudo controlar en todo momento el flujo de los distintos gases en el sistema de reacción, para en caso de algún fallo en el control de los componentes del sistema (por suspensión de corriente por ejemplo) cortar de manera rápida la alimentación de los gases. Se usó otra válvula de tres vías para enviar los gases de salida de la columna al metanizador o directamente al FID.



Figura 2.31. Válvulas de tres vías para controlar el flujo de gases

Válvulas de cuatro vías

La válvula de cuatro vías mostrada en la Figura 2.32 ha permitido llevar el flujo que entra al cromatógrafo, ya sea pasando el flujo procedente del reactor catalítico (productos de reacción) o llevando directamente la corriente de alimentación, que ha permitido cuantificar la concentración de n-hexano que ingresa al reactor durante todo el experimento.



Figura 2.32. Válvula de cuatro vías

Se han usado mantas calefactores alrededor de todas las tuberías de acero (de 1/8 y de 1/4 de pulgada), desde la salida de los borboteadores hasta la entrada al cromatógrafo, con el fin de evitar condensaciones indeseadas de la corriente de alimentación, tal como se muestra en la Figura 2.33.



Figura 2.33. Mantas Calefactoras usadas en las tuberías del sistema experimental

Batería de saturadores

La batería de saturadores ha sido constituida por 3 unidades, que se muestra en la figura 2.34. El primero de ellos, que permanece a temperatura ambiente, se encuentra lleno de n-hexano que satura el aire en contraflujo. Los otros dos saturadores se hallan en un baño de hielo en una nevera portátil con tapa de poliuretano para asegurar el hermetismo y la permanencia del hielo durante los experimentos. El tercer saturador está lleno de anillos Rasching para aumentar el tiempo de permanencia del aire saturado de n-hexano a 0 °C y asegurar su saturación a esta temperatura. El baño de hielo hace que el aire saturado inicialmente a temperatura ambiente vaya perdiendo hexano hasta quedar saturado a 0 °C.



Figura 2.34. Batería de saturadores usadas en el experimento

2.4.2 SISTEMA DE REACCIÓN

Reactor de lecho fijo.

El reactor utilizado en este trabajo se muestra en la Figura 2.35, Es un reactor en forma de U construido en cuarzo, de longitud de 460 mm, y aproximadamente 6 mm de diámetro interior (0,25 pulgadas), provisto en su parte inferior con un plato de vidrio poroso o frita donde se depositará el lecho catalítico. La entrada de los reactantes se ha realizado de forma perpendicular a través de un tubo de 6 mm de diámetro y 50 mm de longitud, soldado a 30 mm de la parte superior del reactor. La salida de los gases es perpendicular también a través de un tubo de 6 mm de diámetro y 50 mm de longitud (Figura 2.35).

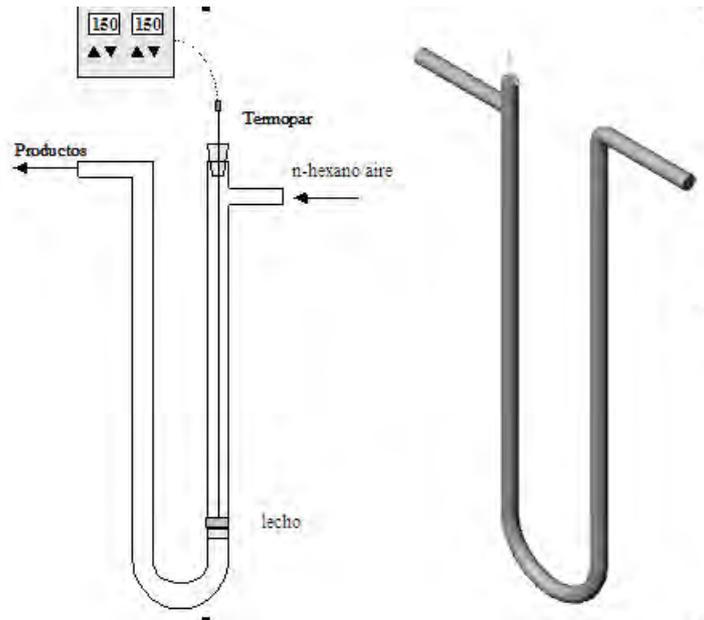


Figura 2.35. Reactor de lecho fijo

Horno

El horno eléctrico con el reactor en su interior, ha permitido fijar las temperaturas de la reacción de combustión desde la temperatura ambiental hasta 500 °C (Figura 2.36 a). Para que el horno permanezca con la menor pérdida de calor por fugas, el espacio entre sus dos puertas se ha rellenado con lana de vidrio, permaneciendo siempre cerradas. El reactor se ha introducido en el horno mediante un orificio en la parte superior de éste y de ahí la forma de U del reactor. El funcionamiento del horno ha sido regulado por un controlador-programador de temperatura final, Petergaz 500 mostrado en la Figura 2.36 b, que fija la temperatura en el reactor de lecho fijo a través de un termopar tipo K de 500 mm de longitud y 0,5 mm de diámetro.



(a)



(b)

Figura 2.36. (a) Horno. (b) Controlador de temperatura del horno

Unidad de metanación

El metanizador mostrado en la Figura 2.37a, consiste en un reactor de lecho fijo de cuarzo de 18 mm de diámetro exterior y 25 cm de altura, en el que se depositó un lecho catalítico de 1,00 g de catalizador comercial Aldrich Ni raney (64%) sobre sílica-alumina, reducido con una corriente de H₂ permanente (28.96 mL/min) y estabilizado a 500 °C.

Este catalizador asegura la metanación cuantitativa del CO y CO₂. La temperatura se mantiene mediante una resistencia cuyo exterior es de acero inoxidable con una potencia de 100 W y que permite alcanzar la temperatura deseada. El metanizador cuenta con un termopar tipo K mostrado en la Figura 37 b, que mide la temperatura en la superficie externa del reactor en la altura media del lecho que se ve reflejada en la pantalla del medidor.



Figura 2.37. (a) Metanizador. (b) Medidor de temperatura del metanizador

2.4.3 SISTEMA DE ANÁLISIS

La Figura 2.38 a, muestra el cromatógrafo utilizado, un Hewlett-Packard modelo 5890 serie II equipado con una columna empaquetada tipo Carboxen 1000 60/80 y un detector de ionización de llama (FID). El cromatógrafo está conectado mediante una interfase HP 25900D a un ordenador personal que contiene el paquete informático Cromatógrafo HP 5890 IQTMA2002 (Figura 38 b), proporcionado por el Servicio de Instrumentación Científica Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Las condiciones de operación del cromatógrafo se muestran en la Tabla 2.17.

Tabla 2.17. Condiciones de operación del cromatógrafo en las experiencias

Parámetro	Valor
Temperatura Horno	Rampa: 90-210°C (12°C/min)
Temp. Inyector	220 °C
Temp. Detector	270 °C
Atenuación	7
Rango	3
Presión de la Columna	270 kPa (a 90°C/min)
Presión de la Columna	350 kPa (a 270°C/min)
Caudal He	38,14 mL/min
Caudal de H ₂	45,80 mL/min.
Presión de Aire	395 kPa
Caudal de Aire	404.31 ml/min



Figura 2.38. (a) Cromatógrafo de gases. (b) Sistema de adquisición de datos

2.4.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se explica el procedimiento experimental seguido para la medición de la actividad. El catalizador se introdujo junto con cuarzo en polvo, ambos previamente tamizados entre 160-250 μm , en el interior del reactor sobre la frit. Se colocó el terminal del termopar dentro del lecho catalítico y se ha ajustado la salida del reactor con un tapón con teflón para evitar fugas. Tras esto, se introdujo el reactor en el horno y se han conectado las tuberías de gases a la entrada y salida del reactor.

Luego, se realizó un test de fugas pasando tan solo caudal de aire de dilución (sin n-hexano) y se ha iniciado el experimento. Se ha mantenido el horno a 100 °C durante 2-3 horas hasta que el sistema se homogenice.

Medición de la actividad catalítica

La temperatura de partida de los experimentos ha sido de 100 °C. A esta temperatura la reacción de combustión de n-hexano todavía no se realiza, por lo que en estas condiciones se ha medido la concentración de la corriente inicial de alimentación.

Tras esto se va inyectando en el cromatógrafo de gases la corriente de salida del reactor, subiendo la temperatura del horno cada 15-20 °C. En el tramo en que comienza a aumentar la conversión sustancialmente, se reducirá el salto de temperaturas entre una inyección a otra, para obtener más puntos en esa parte de la gráfica. El experimento no termina hasta que no se rebase la temperatura de combustión total correspondiente a una conversión del 95%.

Mientras se va obteniendo la curva light-off una válvula de 4 vías permite pasar directamente la corriente de alimentación al cromatógrafo, para ir obteniendo valores de la concentración de n-hexano en la corriente de alimentación, en distintos momentos.

Al comienzo del experimento (a $T=100$ °C) se observa solo el cromatograma correspondiente al n-hexano que consiste en un pico mayoritario del mismo con picos mucho más pequeños que corresponden a los isómeros de éste. A lo largo de la experiencia (a $T>150$ °C del reactor), el pico del hexano va disminuyendo su tamaño mientras que el del CO_2 , en los casos en que exista, comienzan a aumentar. El CO_2 sale de la columna en los 2 primeros minutos como se observa en la Figura 2.39, muy separado del hexano, lo que ha permitido que al salir de ésta, el gas pase por el metanizador en un primer momento y tras unos 5 minutos, cuando todo el CO_2 se ha registrado en el cromatograma, los gases de salida vayan directamente al detector sin pasar por el metanizador (Figura 2.39).

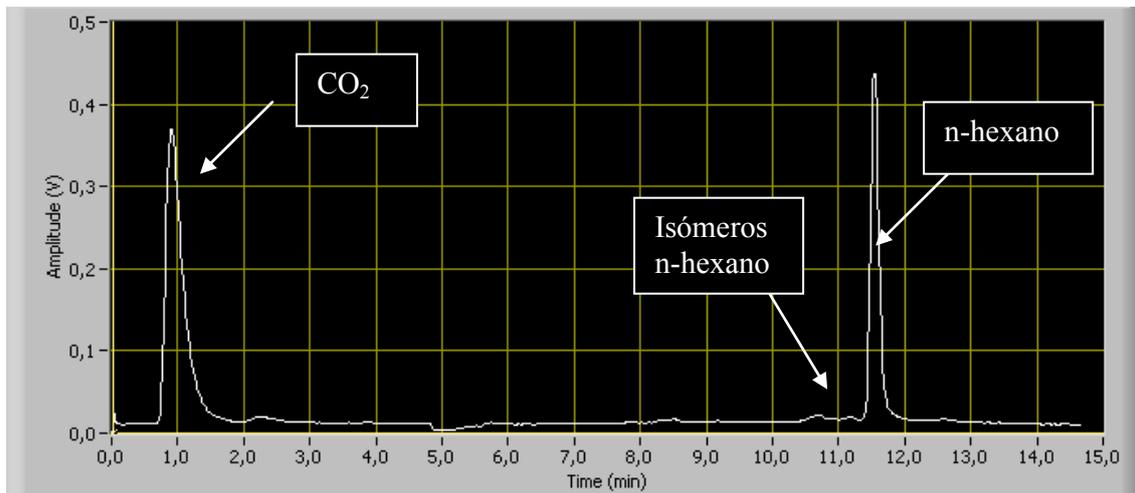


Figura 2.39. Cromatograma típico obtenido en este trabajo en la combustión de n-hexano en el reactor de lecho fijo

Estudio de la estabilidad catalítica

Al finalizar la medición de la actividad catalítica se ha mantenido el horno a 100 °C pasando la misma corriente con 2000 ppm hasta el día siguiente y se ha vuelto a repetir el experimento en las mismas condiciones que el día anterior. En los catalizadores que se desactivan fácilmente, ya se nota un desplazamiento apreciable de la curva de conversión hacia la derecha (temperaturas mayores) con respecto a la curva obtenida para el catalizador fresco, necesitando una temperatura más alta para obtener una conversión dada.

Tras realizar esta segunda experiencia, se ha mantenido el horno a temperatura de conversión 50% (temperatura light-off) hasta el día siguiente, cuando se comprueba la sinterización del catalizador por efecto de la temperatura. Se pasan los gases de reacción por el cromatógrafo manteniendo la temperatura, para ver si ésta ya no corresponde al 50% de conversión de n-hexano sino a una conversión menor.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Picasso G., Sun Kou M. R., Pina M. P., Herguido J., Irusta S., López R., Apolinario A., Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis, SECAT p.219 (2007)
- [2] Kolk B., Albers A., Leith I. and Howden M., Mössbauer and X-Ray studies of the structure of Iron-Manganese Oxide Catalyst Precursors, Appl. Catal. 37, (1988)
- [3] Picasso G., Sun Kou M. R., Pina M. P., Herguido J., Rev Soc Quím Perú, 3 N° 2, 66-84 (2007)
- [4] Picasso G., Quintanilla A., Pina M.P., Herguido H., *Total combustión of metil-ethyl ketone over Fe₂O₃ based catalytic membrane reactors*, Appl. Cat. B, v. 46, p. 133-143 (2003)
- [5] Picasso G., Quintanilla A., Pina M.P., Herguido H., *Kinetic study of the combustión of metil-ethyl ketone over α -hematite catalyst*, Chem. Eng. Journal, 102, v.2, p. 107-117 (2004)
- [6] Gil A., Gandía L.M., Koroli S.A., Applied Catalyst: General v. 274, p. 229-235 (2004)
- [7] Valverde J.L., Lucas A., Dorado F., Sun Kou M.R., Sánchez P., Ascencio A., Garrido A., Romero A., Ind. Eng. Chem. Res. v. 42, p. 2783-2790 (2003)
- [8] Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29 267-281 (1999)
- [9] Picasso G. I., Tesis doctoral. *Combustion de Compuestos Orgánicos Volátiles en Reactores de Membrana Catalítica Mesoporosa Basados en Óxidos Metálicos. Estudio Cinético y Simulación*, 164-165 (2004)
- [10] Carno J., Ferradon M., Bjornbom E., Jarás S., Applied Catalyst: General 274, p. 229-235 (2004)
- [11] Morales M., Barbero B. P., Cadús L. E., *Applied Catalyt. B: Enviromental*, v. 74 5-6 (2007)
- [12] Nyquist, R.A. and Kegel, R.O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds. Academic Press. New York. (1971)*
- [13] Li, L.; Li, G.; Smith Jr. R.E.L.; Inomata, H. Chem. Mater. v. 12, 3705 (2000)
- [14] Kandori, K.; Ohkoshi, N.; Yasukawa, A.; Ishikawa, T. *Journal Mater. Res.* **13**, 1698 (1998).
- [15] Battisha, I.K.; Afify, H.H.; Ibrahim, M.; Journal Magn. Magn. Mater, v. 306, 211-217 (2000)
- [16] Mahmoud, M.H.; Hamdeh, H.H.; Ho, J.C.; O'Shea, M.J.; Walker, J.C.; Journal Magn. Magn. Mater, v. 220 (2-3), 139 (2000)
- [17] G. Zhang J.Qu, H.Liu, R.Liu, R.Wu Water Research, v. 41, 1921-1928 (2007)
- [18] Leith I.R., Howden M.G. Applied Catalysis, v. 37, 75-92 (1988)
- [19] Kolk B., Albers A. Applied Catalysis, v. 37, 57-74 (1988)

CAPÍTULO III

COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO

La evaluación de la actividad de los catalizadores basados en óxidos simples y mixtos, preparados en este trabajo, se ha realizado mediante el estudio de las **curvas de ignición o light-off**. La curva de ignición o su denominación en inglés light-off es la curva de combustión que representa la dependencia de la conversión del compuesto volátil frente a la temperatura. Se denomina light-off porque dada la forma de la curva, con un pequeño aumento de la temperatura la conversión aumenta exponencialmente siendo esa la temperatura de encendido (figura 3.1). Se pueden hacer también representaciones análogas frente al caudal, obteniéndose el caudal de encendido (disminuyendo un poco el caudal aumenta mucho la conversión).

En la Figura 3.1 se representa una curva típica light-of para un proceso de combustión catalítica [1]. En la región de bajas temperaturas el sistema opera bajo control cinético (región A de la figura 3.1). En este intervalo, la actividad específica del catalizador es la determinante. A medida que la temperatura aumenta, llega un momento en que el calor liberado en la reacción de combustión (proceso exotérmico) es tal que se produce el conocido “encendido” de la reacción o light-off. En la región B de la figura 3.1, el proceso es autosuficiente térmicamente, debido a que el calor generado en la reacción aumenta la temperatura del sistema con lo que se incrementa la velocidad de la reacción y, por tanto, se libera más energía por unidad de tiempo. Al alcanzar el punto C, la velocidad de reacción crece lentamente con la temperatura, es decir, controlan las resistencias difusionales a la transferencia de materia. Si la temperatura sigue aumentando hasta la región D, la combustión en fase homogénea jugaría un papel importante, en este caso el catalizador aceleraría la reacción mediante la formación de radicales libres.

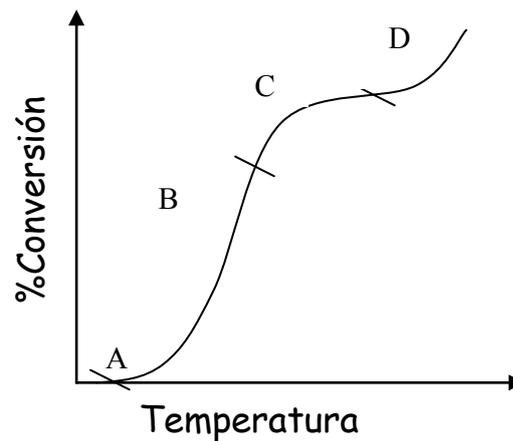


Figura 3.1. Curva típica para la combustión catalítica. A: inicio, B: light-off, C: transferencia de materia limitante, D: reacción en fase homogénea

Las curvas de ignición en forma “S” obtenidas a partir de los experimentos realizados en este trabajo con el reactor de lecho fijo se han caracterizado por la presencia únicamente de las regiones A y B de la Figura 3.1. Cuanto mayor sea la actividad del catalizador mayor será el desplazamiento de la curva de ignición hacia la izquierda, es decir, el catalizador más activo produce mayores conversiones que el menos activo a una misma temperatura de operación. Para un proceso con energía de activación alta, la velocidad de la reacción de combustión es muy sensible a los cambios de temperatura y la curva light-off es más empinada. Al contrario, si las energías de activación son bajas, la pendiente del tramo B de la curva de ignición es menor. Las temperaturas light-off y de combustión total se definen en este trabajo como las temperaturas en las cuales las conversiones alcanzan el 50 % y el 95 %, respectivamente.

Llamaremos “fresco” al ensayo realizado por primera vez con el catalizador y “24 h” al ensayo realizado por segunda vez tras 24 h desde el comienzo del primero y conservando la temperatura de reacción a 100 °C en atmósfera de reacción.

3.1 COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDO DE HIERRO MÁSSICO

3.1.1 MEDIDA DE LA ACTIVIDAD

Las curvas light-off de los catalizadores frescos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematita, preparados con los métodos 1 y 2 descritos en el Capítulo II se presentan en la Figura 3.2. Se observa que el catalizador más activo es la muestra E-Fea, preparado por el método 1 (estándar) con precalentamiento a 170 °C por 5 h sin posterior calcinación, con el cual se logra una temperatura de light-off de 286 °C según lo reportado en la Tabla 3.1. Esto se justifica considerando que tiene una superficie específica mayor que los otros 2 catalizadores, E-Fe350a y K-Fe350 (Tabla 2.4), de 41,2 m²/g y éste al ser calcinado a 350 °C por 3 horas pierde área hasta 30,3 m²/g, por lo que disminuye la actividad, como se observa en la Figura 3.2.

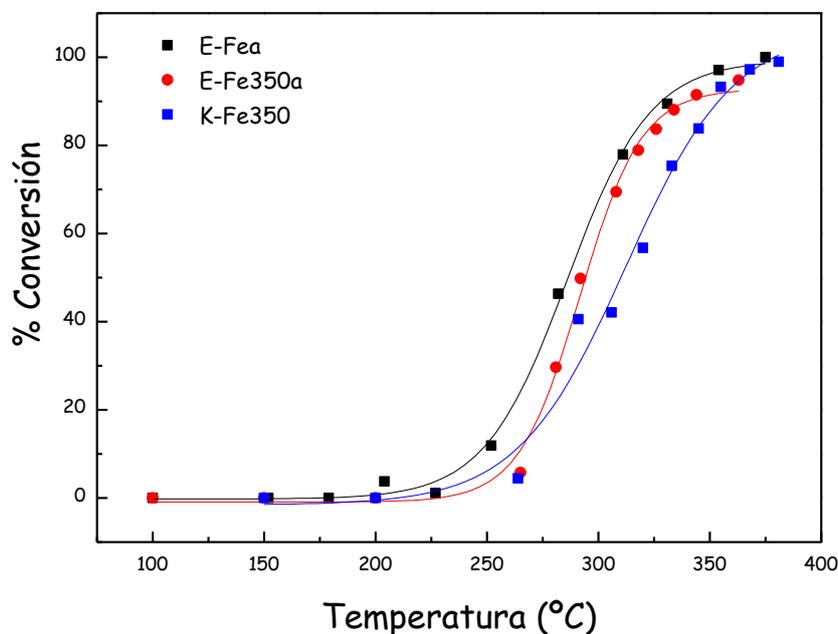


Figura 3.2. Comparación de las curvas light-off de muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) fresca, preparadas por el método 1 y 2.

Tabla 3.1 $T_{\text{light-off}}$ y $T_{\text{combustión total}}$ de los catalizadores frescos de hematita

	$T_{\text{light-off}}$ fresco (°C)	$T_{95\%}$ fresco (°C)	$T_{\text{light-off}}$ 24h (°C)	$T_{95\%}$ 24h (°C)	Desactivación $T_{\text{light-off}}$ (°C)
E-Fea	286	343	320	358	35%
E-Fe350a	294	364	294	364	20%
K-Fe350	310	364	327	378	20%

El catalizador K-Fe350, preparado por el método 2 (Kolk) no tuvo un pretratamiento a 170 °C y fue directamente calcinado a 350 °C por 3 h, por tanto, desarrolla un área superficial mayor (32,7 m²/g, Tabla 2.5) a la que tuvo aquel catalizador calcinado preparado por el método 1 con pretratamiento (30,3 m²/g, Tabla 2.4), sin embargo su actividad es mucho menor ($T_{\text{light-off}}$ fresco igual a 310 °C para K-Fe350 y 294 °C para E-Fe350a, Tabla 3.1) y esta diferencia de actividades aumenta luego de 24 h (Tabla 3.1). Esta observación induce a pensar que con el método 2 (Kolk) se logra una mayor área pero el pretratamiento a 170 °C por 5 h ha permitido mejores actividades debido posiblemente a la mejor formación de la fase α -hematita debido a la eliminación de los residuos de las sales nitrato procedentes de la solución precursora [2-4].

3.1.2 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores se vuelven a repetir los ensayos de actividad luego de 24 horas después del primer ensayo y se comparan las temperaturas al 50 y 95% de conversión. Los resultados se presentan en la Tabla 3.1. Se observa que el catalizador E-Fea con la mejor actividad catalítica (Figura 3.2) es muy inestable pues la temperatura light-off 50% cambia de 286 a 320 °C debido posiblemente a procesos de sinterización del catalizador. El catalizador más estable fue E-Fe350a, el que ha tenido el pretratamiento a 170 °C, pues tras 24 h, la temperatura de light-off se mantiene constante al 50 y al 95% de conversión (Tabla 3.1).

3.2 COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDO DE MANGANESO MÁSSICO

3.2.1 MEDIDA DE LA ACTIVIDAD

En el caso del óxido de Mn no se hicieron muchas variaciones ni con el método 1 ni con el 2, ya que por ensayos previos se observó que el óxido de Mn no presentó cambio estructural por el pretratamiento a 170°C, a diferencia del Fe. En la Figura 3.3 se compara los resultados de actividad de las muestras E-Mn350 y K-Mn350 preparados por los métodos 1 y 2, respectivamente. Se observa que la actividad es mayor en la muestra K-Mn350 hasta los 300 °C explicable por la mayor área superficial, 42,6 m²/g para K-Mn350 y 12,3 m²/g para E-Mn350, (Tablas 2.4 y 2.5), sin embargo, sobre los 300 °C las actividades son muy similares, por lo que se puede inferir que en el caso del óxido de Mn, el método de preparación y el área superficial no han sido determinantes en el aumento de los sitios activos en el catalizador.

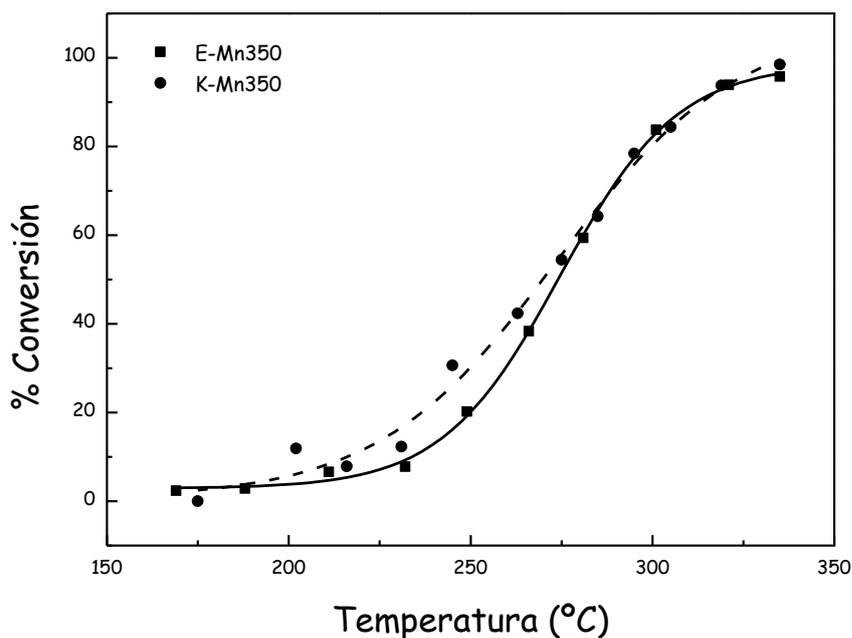


Figura 3.3. Comparación de las curvas de light-off de Mn_xO_y fresco preparados por el método 1 y 2.

3.2.2 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 3.2, se observa que el catalizador de óxido de Mn se desactiva en 39 %, más drásticamente que su contraparte basado en óxido de Fe, en 35%. Luego de 24 h, el catalizador más estable es el preparado por el método 1 tanto a 50 como a 95% de conversión, sin embargo, el catalizador preparado por el método 2 presentó una desactivación menor, de manera similar al caso del óxido de Fe. El método 2 (Kolk) permitió obtener los óxidos de Fe y Mn más estables debido posiblemente a la mejor definición de las fases cristalinas (Figuras 2.3 y 2.4) [3, 5-7].

Tabla 3.2 $T_{\text{light-off}}$ y $T_{\text{combustión total}}$ de los catalizadores de manganeso

	$T_{\text{light-off}}$ fresco (°C)	$T_{95\%}$ fresco (°C)	$T_{\text{light-off}}$ 24h (°C)	$T_{95\%}$ 24h (°C)	Desactivación $T_{\text{light-off}}$ (°C)
E-Mn350	274	331	273	330	39%
K-Mn350	270	323	283	333	30-33%

Bibliografía

- [1] M.F.M. Zwinkels, S.G. Järås, P.G. Menon and T.A. Griffin, *Catalytic materials for high-temperature combustion*. Catal. Rev.-Sci. Eng., v. 35 , p 319–358 (1993)
- [2] Picasso G., Gutiérrez M., Pina M. P., Herguido J. Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors, Chem. Eng. J. v. 126, 119-130 (2007)
- [3] Picasso G., Sun Kou M. R. Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L.M. , Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, Revista de la Sociedad Química del Perú, 73, N° 2, v. 66 - 84 (2007)
- [4] Picasso G., Sun Kou M.R., Gómez G., Hermoza E., Pina M.P., Herguido J., Nanocatalizadores basados en óxidos de Fe para la combustión catalítica de n-hexano, Revista de la Sociedad Química del Perú, v. 75, N° 2, p. 163-176 (2009)
- [5] Picasso G., Sun Kou M.R., Salazar I., López A., Síntesis de catalizadores nanoestructurados basados en óxido de Mn para la eliminación de n-hexano, Revista de la Sociedad Química del Perú, v. 77, N° 1, p. 11-26 (2011)
- [6] Picasso G., Eliminación de etilmetilcetona sobre catalizadores de Ce-Mn en un reactor de lecho fijo, Revista de la Sociedad Química del Perú, v. 71, N° 3, p. 201-211 (2005)
- [7] Picasso G., Estudio Cinético de la combustión de etilmetilcetona sobre Mn_xO_y , REVCUNI (Revista de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima), v.9, p. 53-59 (2005)

CAPÍTULO IV

COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS MÁSICOS Y SOPORTADOS SOBRE ARCILLAS PILARADAS

4.1 COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDO MIXTO DE Fe y Mn

EFFECTO DEL METODO DE PREPARACIÓN, DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN, DEL PRETRATAMIENTO TÉRMICO EN LA ACTIVIDAD

4.1.1 MÉTODO 1 O ESTÁNDAR

En la Figura 4.1 se presentan los resultados de los ensayos de actividad de los óxidos mixtos de Fe y Mn en proporción molar 1:1 preparados por el método 1 o estándar sin el pretratamiento en comparación con los correspondientes a los óxidos simples puros de Mn (el cual se presenta sin pretratamiento a 170 °C por 5h) y Fe. Se puede observar que en el caso de los catalizadores de Fe-Mn preparados a partir del método 1 en las condiciones térmicas expuestas, el óxido mixto equimolar presentó mayor actividad que los óxidos simples. El método 1 de preparación permitió activar la fase mixta, lo suficiente para superar la actividad de los óxidos componentes, debido posiblemente a que la superficie de la muestra mixta fue mayor que la correspondiente a la de los óxidos simples (40,9 m²/g comparado con 30,3 m²/g para E-Fe350a y 12,3 m²/g para E-Mn350, Tablas 2.4 y 2.7). Además, la fase del óxido mixto fue lo suficiente cristalina (del tipo fluorita) para activar los centros activos superficiales.

En la Figura 4.3 se comparan los resultados de los ensayos de actividad de los catalizadores mixtos equimolares preparados con el método 1 con y sin pretratamiento. Como se puede observar, definitivamente la actividad catalítica del óxido mixto sometido a un precalentamiento E-FeMn350a fue mucho mejor, obteniendo una temperatura light off de 256 °C que comparado con 295 °C para la muestra sin pretratamiento E-FeMn350 resultó con 39 °C menos. Además, como se observa en la Tabla 4.1 la muestra E-FeMn350a fresca resultó ser mejor que todas aquellas simples preparadas por el método 1 incluso después de 24 h en atmósfera de reacción con una diferencia de 19 °C con su homólogo E-FeMn350. El pretratamiento térmico de 170 °C por 5 h contribuyó favorablemente a la formación de las fases activas en el óxido mixto que se relaciona con la ausencia de fases nitrato como se comprobó en estudios previos [1-2].

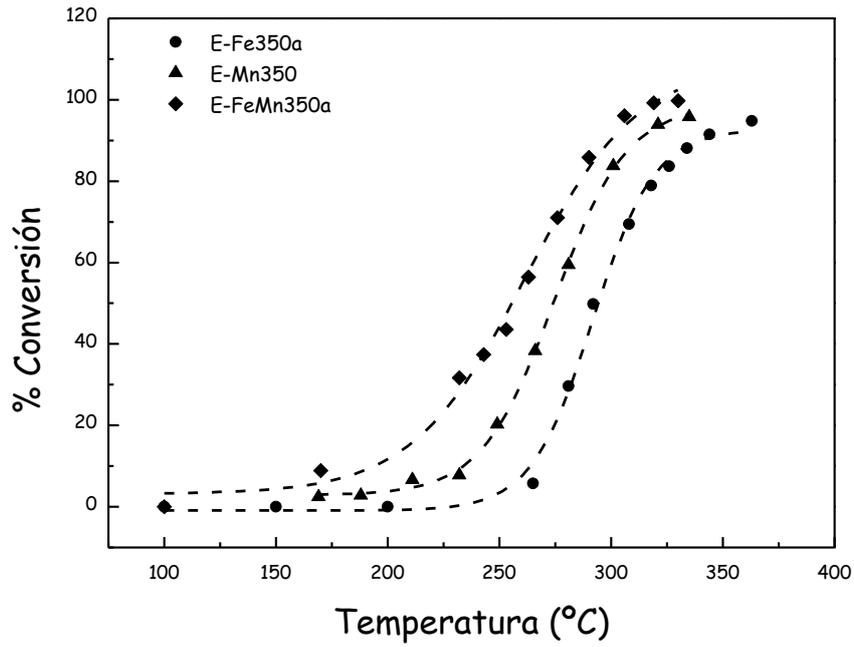


Figura 4.1. Comparación de las curvas de light-off de los óxidos másicos y mixtos de Fe y Mn frescos preparadas por el método 1.

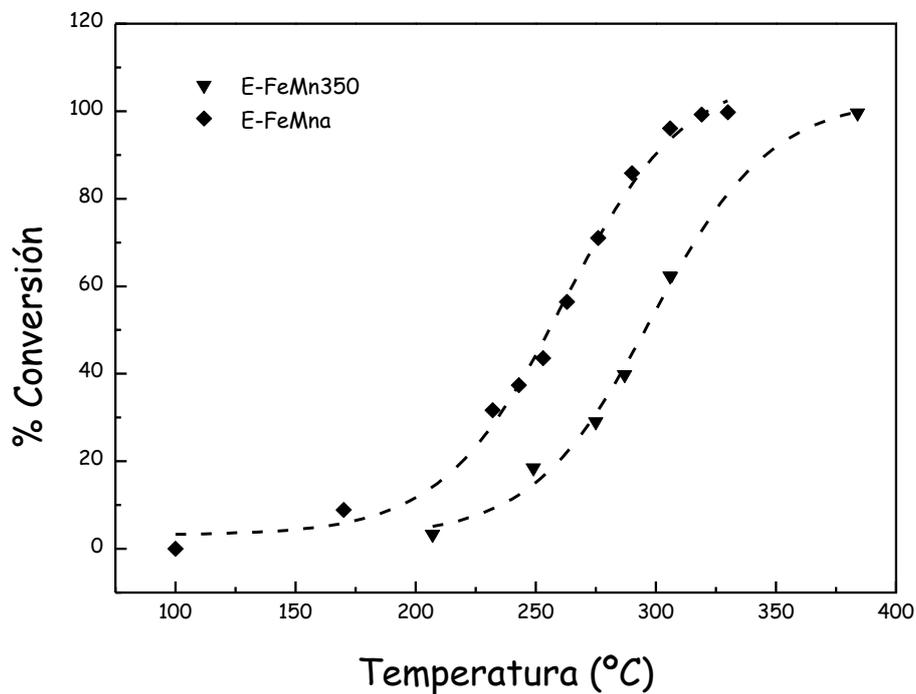


Figura 4.2. Comparación de las curvas de light-off de los óxidos mixtos de Fe y Mn frescos preparadas por el método 1 con y sin pretratamiento.

Tabla 4.1 $T_{\text{light-off}}$ y $T_{\text{combustión total}}$ de los catalizadores Estándar

	$T_{\text{light-off}}$ fresco (°C)	$T_{95\%}$ fresco (°C)	$T_{\text{light-off}}$ 24h (°C)	$T_{95\%}$ 24h (°C)	Desactivación $T_{\text{light-off}}$ (°C)
E-Fea	286	343	320	358	35%
E-Fe350a	294	364	294	364	20%
E-Mn350	274	331	273	330	39%
E-FeMn350	295	359	313	350	43%
E-FeMn350a	256	309	278	331	42%

4.1.2 MÉTODO 2 O KOLK

Como indica la Figura 4.3, el óxido mixto calcinado a 350 °C (K-FeMn350) es más activo que los óxidos simples (K-Fe350 y K-Mn350) y la curva de ignición mantiene su misma pendiente, sin embargo, al ir aumentando la temperatura de calcinación del sistema mixto también aumenta la pendiente de la curva por lo que se puede decir que hay mayor control difusional al aumentar el tamaño de cristalita. En principio las pendientes se tendrían que mantener y así observar tan solo desplazamiento de las curvas. De hecho, la mayor pendiente se da para el caso de 550 °C que presenta un cambio claro en la estructura cristalina como se puede ver en el difractograma XRD para el sistema mixto K-FeMn550 en la Figura 2.20.

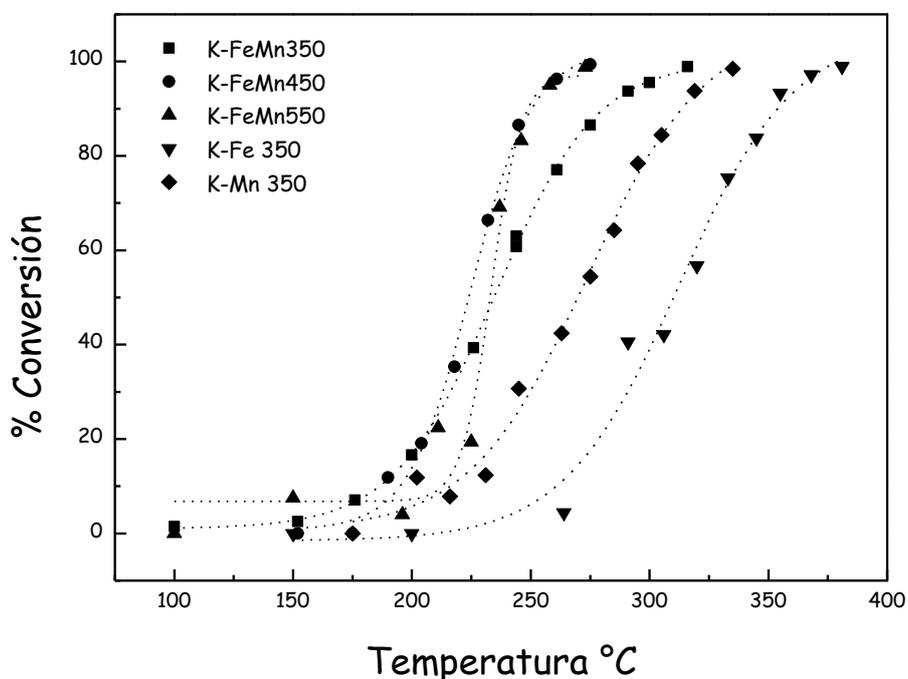


Figura 4.3. Comparación de las curvas de light-off de los óxidos básicos y mixtos de Fe y Mn frescos preparados por el método 2 a diferentes temperaturas de calcinación.

Un comportamiento similar se presenta con las muestras pretratadas a 170 °C por 5 h, tal como se muestra en la Figura 4.4. En este caso se puede evaluar el efecto del pretratamiento a 170 °C como consecuencia del aumento de área superficial (por ejemplo de la Tabla 2.8, al comparar las superficies BET de las K-FeMn350 y K-FeMn450 con sus homólogos con pretratamiento K-FeMn350a y K-FeMn450a).

Para el caso de la temperatura de 350 °C, este pretratamiento mejora la actividad del óxido mixto, para el de 450 °C no hay grandes diferencias entre el pretratado y el calcinado directamente, pero para el caso de 550 °C la actividad es menor cuando se realiza con pretratamiento (Tabla 4.2). Estos efectos están directamente relacionados con el aumento en la superficie BET que se produce por la realización de la etapa intermedia a 170 °C por 5 h en la calcinación como se observa en la Tabla 2.8 para los siguientes sistemas:

- K-FeMn350 147,9 m²/g comparado con K-FeMn350a 170,1 m²/g,
- K-FeMn450 132,9 m²/g comparado con K-FeMn450a 156,2 m²/g,
- K-FeMn550 88 m²/g comparado con K-FeMn550a 30,7 m²/g

En el caso de la temperatura a 550 °C la etapa intermedia a 170 °C ocasionó sinterización de partículas y una menor área superficial. Para el método 2, la muestra K-FeMn550 fresco y después de 24 h fue la más activa respecto a sus homólogas mixtas a las temperaturas de 350 °C y 450 °C, que se observa al comparar las temperaturas T_{95%} de las muestras (T_{95%}fresco=256 °C y T_{95%}24h=259 °C para K-FeMn550 debajo de las respectivas temperaturas de sus homólogas K-FeMn350 K-FeMn450).

La desactivación de las muestras mixtas preparadas por el método 2 fue menor en promedio para las calcinadas a 350 °C y mayor a medida que aumenta la temperatura de calcinación, por efecto del aumento de la cristalinidad que se produce en el rango de 350 a 550 °C.

4.2 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL ÓXIDO MIXTO

Como se observa de las Tablas 4.1 y 4.2, los catalizadores más activos son los preparados por el método 2 a la temperatura de 450, como la muestra K-FeMn450a que presentó la máxima actividad luego de 24 h con una T_{95%} = 261 °C, 70 °C menos que la muestra E-FeMn350a (T_{95%} = 331 °C), el mejor preparado por el método 1 o estándar luego de 24 h. Por esta razón, se realizó un estudio posterior más en detalle de los catalizadores a la temperatura de calcinación de 450 °C para conocer el efecto de la composición molar metálica del óxido mixto Fe:Mn en la actividad y compararla con la obtenida para el catalizador equimolar.

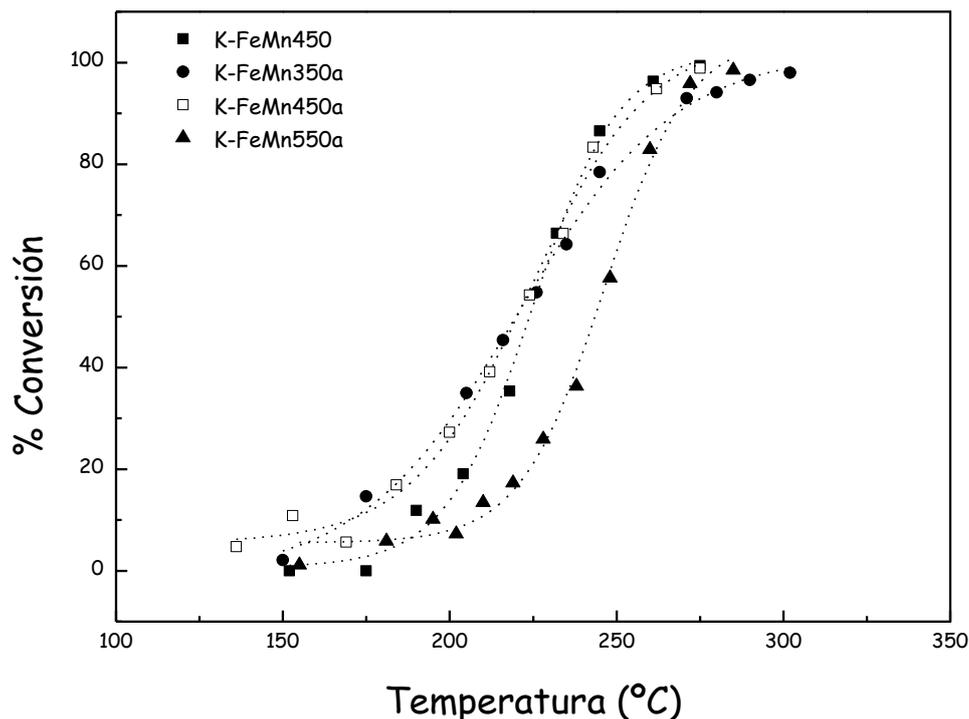


Figura 4.4. Comparación de las curvas de light-off de los óxidos mixtos de Fe y Mn frescos preparados por el método 2 a diferentes temperaturas de calcinación con pretratamiento.

Tabla 4.2 $T_{\text{light-off}}$ y $T_{\text{combustión total}}$ de los catalizadores Kolk

	$T_{\text{light-off}}$ fresco (°C)	$T_{95\%}$ fresco (°C)	$T_{\text{light-off}}$ 24h (°C)	$T_{95\%}$ 24h (°C)	Desactivación $T_{\text{light-off}}$ (°C)
K-Fe350	310	364	327	378	20%
K-Mn350	270	323	283	333	30-33%
K-FeMn350	235	296	234	300	40-45%
K-FeMn450	224	258	224	267	36%
K-FeMn550	233	256	229	259	45%
K-FeMn350a	219	281	232	291	28-32%
K-FeMn450a	220	262	229	261	35-38%
K-FeMn550a	243	272	244	270	42-50%

La Figura 4.5 presenta la comparación de actividades de los catalizadores mixtos de Fe y Mn en una proporción molar 1:1, 1:2 y 2:1 a la temperatura de 450 °C. Como se puede observar en la figura 4,5 las actividades del catalizador equimolar son muy próximas a las del catalizador Fe-Mn 1:2 y en el catalizador rico en óxido de Fe, la actividad decayó. Como se observa de la Tabla 2.8, las superficies BET de los 3 catalizadores son altas y mayores que 100 m²/g siendo la de mayor magnitud el mixto equimolar, por lo que no es de extrañar que este fue el más activo junto con K-FeMn12-450a. Los valores de las superficies de los mixtos no equimolares son similares y la mayor actividad del

catalizador K-FeMn12-450a respecto a la muestra K-FeMn21-450a se explica por razones estructurales que se explica a continuación.

Como se puede observar de los difractogramas de la Figura 2.22, los catalizadores mixtos K-FeMn12-450a y el equimolar K-FeMn-450a presentan un perfil similar por la presencia de las especies Mn_3O_4 y Mn_2O_3 que se diferencia del K-FeMn21-450a por la ausencia de estas fases. Como se ha mostrado en algunos trabajos, el óxido de Mn es un catalizador bastante activo cuando forma parte de óxidos mixtos binarios o ternarios [3-8]. Es necesario indicar que los picos de difracción correspondientes a los óxidos mixtos de Fe-Mn a 450 °C no son tan definidos pues en el intervalo de 120 a 550 °C se producen transiciones fásicas como se infiere del análisis TGA (figuras 2.16, 2.17 y 2,18) en la que la muestra K-FeMn21-450a pierde casi el doble de masa que su homólogo 1:2 (Tabla 2.10: 17,13 % para K-FeMn21-450a y 8,42 % para K-FeMn12-450a) reflejando una diferente composición másica del catalizador K-FeMn12-450a.

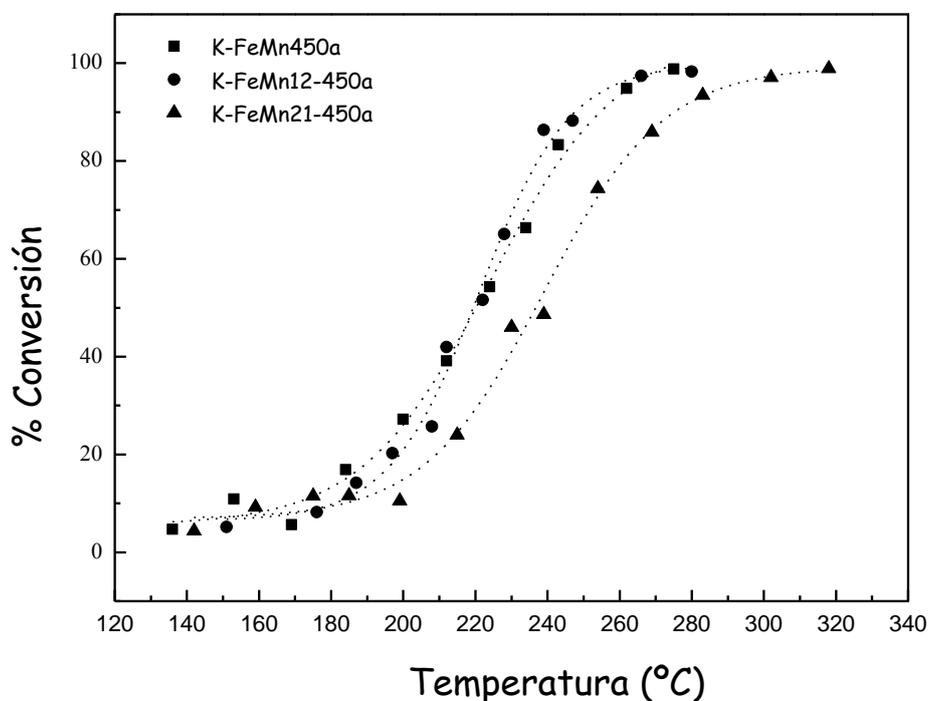


Figura 4.5 Comparación de las curvas de light-off de los óxidos mixtos de Fe y Mn frescos preparados por el método 2 con diferentes proporciones molares de Fe y Mn.

4.3 ESTABILIDAD DEL SISTEMA MIXTO

En este trabajo se evaluó la estabilidad de los catalizadores simples y mixtos determinando la temperatura light-off una vez que la muestra ha permanecido 24 h a esa temperatura. Estos datos se muestran en la última columna de las Tablas 4.1 y 4.2. Los óxidos simples y mixtos se desactivan en el rango de 20 a 45 % independientemente del método de preparación.

Los óxidos mixtos preparados por el método Kolk a la temperatura de 350 °C son más estables que sus homólogos preparados por el método estándar en las mismas condiciones como se observa de las tablas 4.1 y 4,2 para las muestra K-FeMn350a y E-FeMn350a con una desactivación de 28-32% y 42% respectivamente. En estas condiciones, entonces, el catalizador K-FeMn350a no solo fue más activo que E-FeMn350a sino más estable térmicamente. En las muestras mixtas preparadas por el método Kolk y con pretratamiento la desactivación aumenta a medida que aumenta la temperatura de calcinación de 350 a 550 °C como se observa para las muestras K-FeMn350a, K-FeMn450a y K-FeMn550a cuyo %desactivación aumenta de aproximadamente de 30, 36 a 45%, respectivamente, relacionado fundamentalmente con la disminución de la superficie específica.

En este trabajo no se ha estudiado los mecanismos de desactivación de los catalizadores desde el punto de vista cinético, sin embargo, es posible que se haya producido desactivación con actividad residual como señalan algunos autores respecto a catalizadores basados en óxidos de Mn, Cu y Ce [9-12]. A la temperatura de 450 °C, el catalizador K-FeMn450a fue más estable que K-FeMn12-450a y K-FeMn21-450a como se observa de la tabla 4.3 debido posiblemente a una superficie específica más alta disponible en la primera muestra (en 50%) en comparación con las otras dos. La equimolaridad en la composición física en el óxido mixto creó las condiciones apropiadas para la interacción sinérgica para promocionar simultáneamente la actividad y la estabilidad térmica.

Tabla 4.3 $T_{\text{light-off}}$ y $T_{\text{combustión total}}$ de los catalizadores Kolk con pretratamiento y diferentes proporciones molare Fe:Mn

	$T_{\text{light-off}}$ fresco (°C)	$T_{95\%}$ fresco (°C)	$T_{\text{light-off}}$ 24h (°C)	$T_{95\%}$ 24h (°C)	Desactivación $T_{\text{light-off}}$ (°C)
K-FeMn450a	220	262	230	261	35-38%
K-FeMn12-450a	220	258	232	274	61-65%
K-FeMn21-450a	237	288	232	300	36-40%

4.4 EFECTO DEL SOPORTE

COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDO MIXTOS DE Fe y Mn SOPORTADO SOBRE ARCILLAS PILARADAS CON Al y Ti

Para comprobar el efecto del soporte en la actividad catalítica y estabilidad térmica de los catalizadores mixtos de Fe-Mn se realizaron algunos ensayos adicionales usando muestras de arcilla apilarada con Al (Al-PILC) y con Ti (Ti-PILC) como soporte de la fase activa. Previamente se realizaron algunos ensayos con Al-PILC) y Ti-PILC en ausencia de óxido mixto con la idea de comprobar el aporte del soporte en la actividad catalítica. Se puede observar en la figura 4.6 que la actividad recién empieza a los 300 °C cuando en estas condiciones los catalizadores de Fe-Mn son capaces de convertir al 100 %, por lo que se puede inferir que el aporte del soporte a la actividad del óxido mixto de Fe-Mn es prácticamente despreciable, como se discutió también en algunos trabajos [1-2]. Además, se realizaron ensayos con ambos soportes luego de 24 h en atmósfera de reacción (no mostrado) comprobándose que la actividad se mantuvo debido probablemente a la estabilidad de la estructura laminar interna luego del proceso de apilamiento.

La conversión obtenida con los soportes no fue total, sino en torno al 88 % a 500 °C como se observa en la Figura 4.6, debido probablemente a procesos limitantes por transferencia de materia (difusión) que se presentó por la presencia de partículas muy pequeñas (<1 μM) en el soporte másico.

Arcillas sin dopar

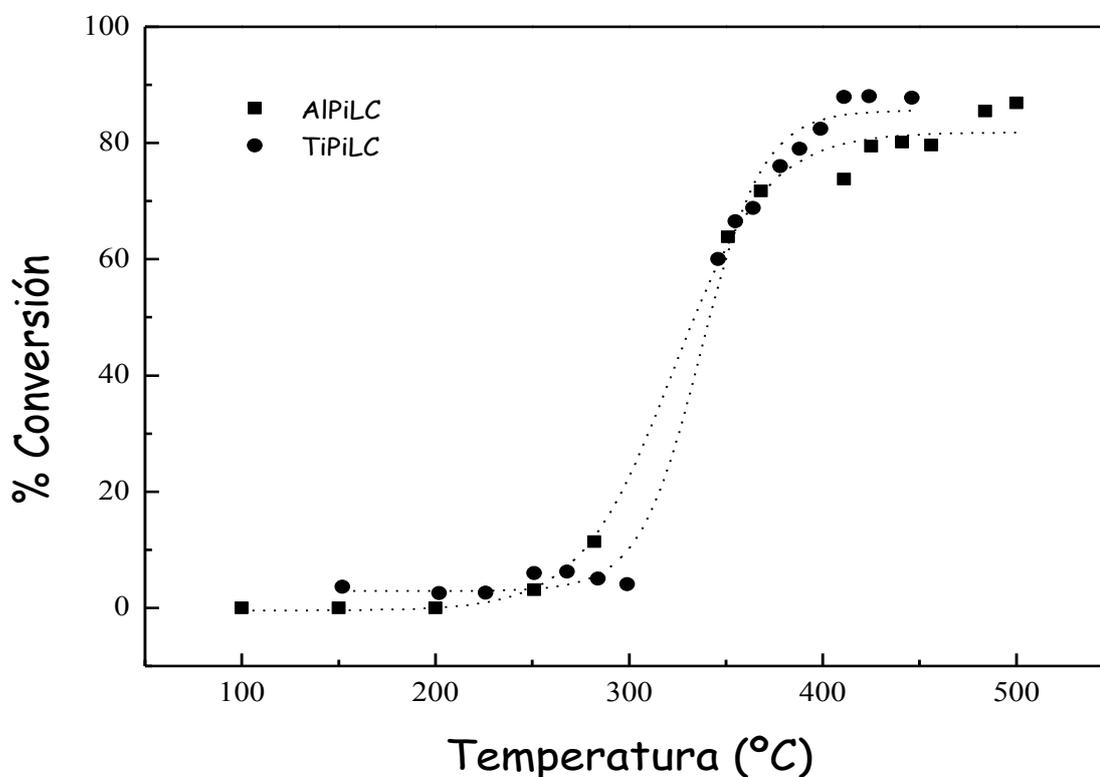


Figura 4.6. Curvas de light-off correspondientes a las arcillas piladas Al-PiLC y Ti-PiLC, sin componente activo.

Se estudió luego el comportamiento de los catalizadores soportados según los distintos métodos de dopaje A y B, estudiados en el capítulo II. Las temperaturas light-off y de combustión total obtenidas con las muestras soportadas Al-PILC FeMn300 y Ti-PILC FeMn300 con el dopaje A se muestran en la tabla 4.4 y las curvas de ignición correspondientes se presentan en la Figura 4.7.

Tabla 4.4 Temperatura light-off y de combustión total para Al-PILC FeMn300 (dopaje A) y Ti-PILC FeMn300 (dopaje B)

	(Al-PILC FeMn300)b Dopaje A		(Ti-PILC FeMn300)b Dopaje A	
	Fresco	24 h	fresco	24 h
$T^{\circ}_{\text{light-off}}$	299	313	296	303
$T^{\circ}_{\text{comb.total}}$	387	394	383	392
Desact. $T^{\circ}_{\text{light-off}}$	40%		15%	

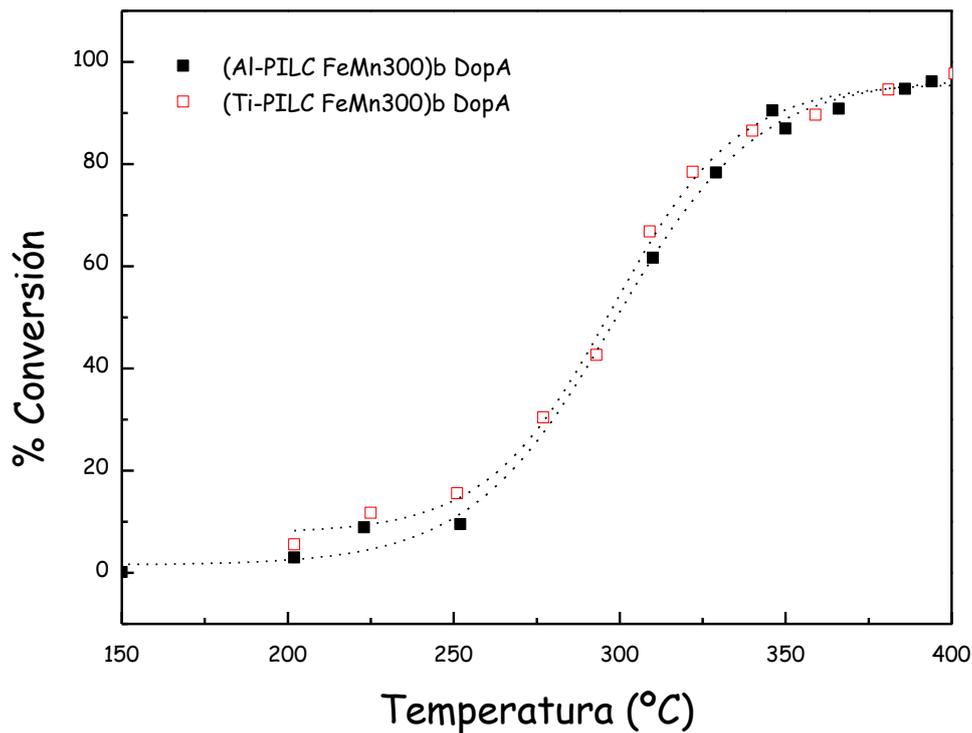


Figura 4.7 Curvas de actividad de los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC y Ti-PILC mediante el dopaje A

Como se observa en la Figura 4.7 no se dan grandes cambios si se comparan las arcillas pilaradas con aluminio con las de titanio en cuanto a actividad. Ya que la arcilla apilarada con Al es la más difundida y más resistente a la sinterización, en el dopaje B se trabajó tan sólo con Al-PILC y se estudió las condiciones térmicas de calcinación de la fase activa sobre el soporte. El dopaje B parte de una arcilla ya calcinada, a diferencia del dopaje A (calcinación conjunta de la arcilla y fase activa) se espera que su estructura sea más estable. Además, se experimentó con las siguientes condiciones térmicas de calcinación con tratamiento previo: 170 °C por 5h + 350 °C por 3h, vistos los buenos resultados obtenidos en estas condiciones con los catalizadores másicos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Temperatura light-off y de combustión total para Al-PILCbFeMna y Al-PILCbFeMn300, ambos con dopaje B

	Al-PILCbFeMna Dopaje B		Al-PILCbFeMn300 Dopaje B	
	fresco	24h	Fresco	24h
T°_{light-off}	305	315	326	329
T°_{comb.total}	359	367	378	395
Desactivación T°_{light-off}	35%		25%	

Como se observa en la Tabla 4.5, desde el punto de vista de la actividad, el catalizador Al-PILCbFeMna fue más activo que Al-PILCbFeMn300 como catalizador fresco y luego de 24 h, por ejemplo $T_{95\%}=367$ °C para Al-PILCbFeMna y $T_{95\%}=395$ °C para Al-PILCbFeMn300 muy probablemente debido a la mayor superficie mesoporosa del sistema Al-PILCbFeMna respecto a la correspondiente a Al-PILCbFeMn300 (tabla 2.12 capítulo 2). Sin embargo, la estabilidad térmica del catalizador Al-PILCbFeMn300 fue mayor muy posiblemente debido al mejor posicionamiento de la fase activa en la estructura laminar de la arcilla. En la Figura 4,8 se comparan las actividades de los catalizadores soportados Al-PILCbFeMna, Al-PILCbFeMn300 ambos con dopaje B con la correspondiente al catalizador másico K-FeMn350a donde se observa la diferencia en la actividad entre el óxido mixto puro y los soportados en arcillas.

La mayor actividad del óxido mixto másico es explicable considerando que en el catalizador másico la fase activa (100 mg) está en estado puro, al 100 % mientras que en el catalizador soportado la fase activa está solo al 2% (100 mg de arcilla con 2 mg de fase activa), es decir, se está comparando la actividad de 100 mg de óxido frente a la de 2 mg de óxido en la arcilla. Sin embargo, respecto a la estabilidad térmico del másico (40 a 50%) fue mayor a la del soportado (15 a 35%) por lo que la aplicación de Al-PILC como soporte de la fase activa Fe-Mn dosificando adecuadamente su carga en la estructura laminar de la arcilla puede constituir un sistema catalítico interesante para la combustión completa de n-hexano.

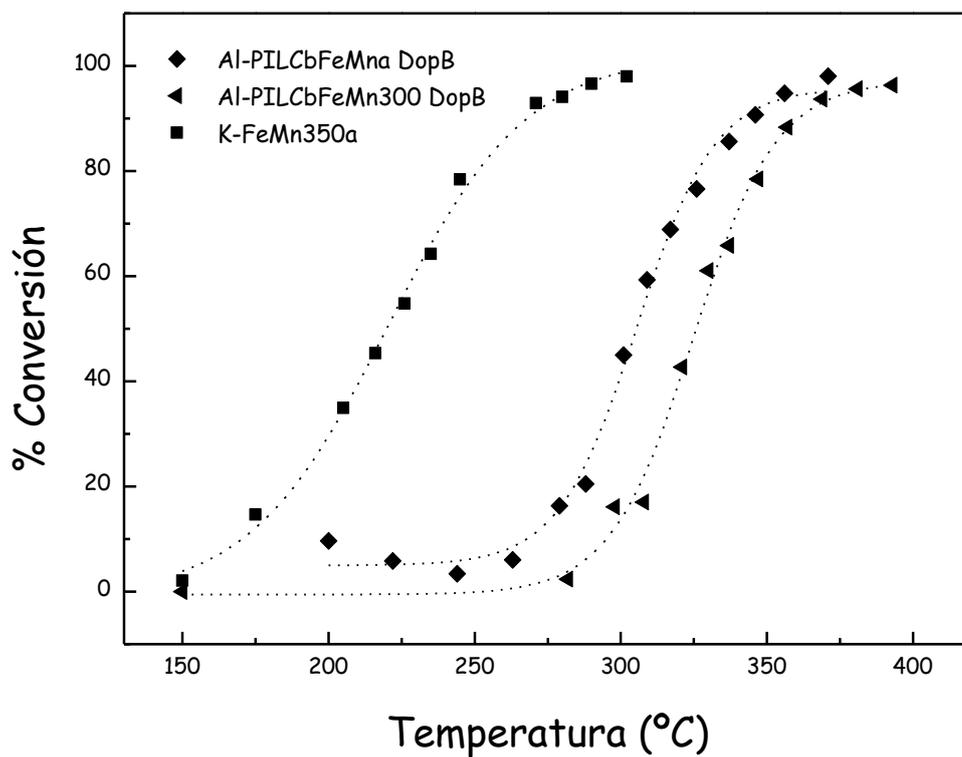


Figura 4.8. Comparación de las curvas de actividad de los catalizadores soportados Al-PILCbFeMna, Al-PILCbFeMn300 ambos con dopaje B con la correspondiente al catalizador másico K-FeMn350a

Bibliografía

- [1] Picasso G., Sun Kou M. R. Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L.M. , Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 73, N° 2, 66 - 84 (2007).
- [2] Picasso G., Quintilla A., Pina M. P. Herguido J., Total combustion of methyl-ethyl ketone over Fe₂O₃ based catalytic membrane reactors, *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 46, p. 133-143, (2003).
- [3] Ludvíková J., Jirátoá K., Klempa J., Boehmová V., Obalová L. Titania supported Co-Mn-Al oxide catalysts in total oxidation of ethanol, *Catal. Today* 179, p. 164-169 (2012).
- [4] Azalim S., Franco M., Brahmi R., Giraudon J.M., Lamonier J.F., Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts, *J. Hazardous Mat.* 188, p. 422-427 (2011).
- [5] Azalim S., Brahmi R., Bensitel M., Giraudon J.M., Lamonier J.F., Preparation and characterization of nanocrystallines Mn-Ce-Zr mixed oxide catalysts by sol-gel method: Application to the complete oxidation of n-butanol, *Studies in Sur. Sci. and Catal.* 175, p. 731-734 (2010).
- [6] Jirátoá K., Mikulová J., Klempa J., Grygar T., Bastl Z., Kovanda F. Modification of Co-Mn-Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC, *Appl. Catal. A: General* 361, p. 106-116 (2009).
- [7] Van Hinh Vu, Jamal Belkouch, Aïssa Ould-Dris, Bechara Taouk, Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn-Cu mixed oxide based catalyst, *J. Hazardous Mat.* 169, p. 758-765 (2009).
- [8] Morales M.R., Barbero B.P., Lopez T., Moreno A., Cadús L.E., Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts supported on TiO₂ and ZrO₂ for ethanol total oxidation, *Fuel* 88, p. 2122-2129 (2009).
- [9] Hong Chen, Xinli Tong, Yongdan Li, Mesoporous Cu-Mn Hopcalite catalyst and its performance in low temperature ethylene combustion in a carbon dioxide stream, *Appl. Catalysis A* 370, p. 59-65 (2009).
- [10] Hailong Li, Chang-Yu Wu, Ying Li, Junying Zhang, Superior activity of MnOx-CeO₂/TiO₂ catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury at low flue gas temperatures, *Appl. Catalysis* 111-112, p. 381-388 (2012).
- [11] Wang Xingyi, Kang Qian, Li Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnOx-CeO₂ mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B* 86, p. 166-175 (2009).
- [12] Tan Wenyi, Zhong Qin, Yan Han, Zhu Xiufang, Li Hongyi, Deactivation of anode catalyst La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3±δ} in SOFC with fuel containing hydrogen sulfur: The role of lattice oxygen, *International Journal of Hydrogen Energy*, in press. (2012).

CAPÍTULO V

RESULTADOS FINALES, CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

Resultados finales

Los resultados finales obtenidos en el presente trabajo de tesis se resumen en los siguientes:

A. RESPECTO A LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

1. Se han preparado óxidos simples de Fe y de Mn y mixtos de Fe-Mn a partir de precursores nitrato mediante coprecipitación empleando el método 1 (estándar) y el método 2 (Kolk) que se diferencian básicamente en la temperatura en la cual se realiza la coprecipitación, a 25 °C para el método 1 y 70 °C para el método 2. Las composiciones seleccionadas para las muestras mixtas Fe-Mn además de la equimolar fueron 1:2 y 2: 1. Finalmente se han preparado algunas muestras soportadas de Fe-Mn en arcillas pilaradas con Al y Ti para estudiar el efecto del soporte en la actividad, empleando 2 procedimientos de impregnación: A y B, en el primero la impregnación se realiza sobre el soporte no calcinado mientras que en el segundo la fase activa se impregna sobre el soporte previamente calcinado y luego todo se calcina a 300 °C por 3 h.
2. Los catalizadores de Fe-Mn presentaron mayoritariamente una superficie mesoporosa. Los valores de superficie específica del óxido mixto (100 a 180 m²/g) independiente del método de preparación fue mucho mayor que los correspondientes a los óxidos simples (12 a 43 m²/g), además que su magnitud se incrementó al aumentar la relación molar Fe:Mn del óxido mixto, alcanzando los valores más altos, los óxidos que fueron precalcinos con pretratamiento a 170 °C por 5 h. Los óxidos preparados por el método 2 (Kolk) presentaron mayor superficie BET que su contraparte, preparados por el método 1 (estándar) reflejando mejor disponibilidad superficial para la reacción catalítica.
3. Los difractogramas XRD de los óxidos simples, independientemente del método de preparación han presentado el mismo perfil. El análisis XRD del óxido de Fe revela la presencia mayoritaria de la fase α -hematita y en el óxido de Mn la presencia de las fases correspondientes a los óxidos de Mn₂O₃, y Mn₃O₄ y MnO₂. En ambos métodos de preparación, los óxidos mixtos equimolares calcinados por debajo de

550 °C no son muy cristalinos mientras que la muestra calcinada a 550 °C es suficientemente cristalina para identificar las fases, predominando la fase α -hematita con presencia de picos característicos al óxido mixto FeMnO. Las muestras equimolares preparadas por el método 2 han sido un poco más cristalinas que su contraparte preparadas por el método 1 a la misma temperatura de calcinación. Respecto a los óxidos mixtos no equimolares se ha observado en general poca cristalinidad, respecto a las muestras equimolares, con formación mayoritaria de fase α -hematita y con presencia de picos característicos del óxido mixto FeMnO. La presencia de la fase mixta en los óxidos preparados de Fe-Mn fue también verificada por el análisis TGA, al calentar la muestra del hidróxido inicial de Fe-Mn a las diferentes temperaturas de calcinación y comprobar que la pérdida de masa no constituye una mezcla física de óxidos. Los resultados obtenidos del análisis FTIR revelaron también la formación del óxido mixto en los catalizadores preparados.

4. El balance general del análisis TPR en todas las muestras mixtas reveló que, independientemente del método de preparación, los perfiles de reducción TPR no coinciden con los perfiles de las muestras basadas en óxidos simples, reflejando que la muestra mixta no constituye un simple agregación física de los óxidos simples sino un óxido mixto, confirmando los resultados obtenidos por el análisis XRD, TGA y FTIR de los catalizadores. Además, según el análisis TPR, los catalizadores preparados por el método 2 presentaron mejor reducibilidad con relación al método estándar tanto para los óxidos simples como para las muestras mixtas.

B. RESPECTO A LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS ÓXIDOS SIMPLES DE Fe Y DE Mn

1. La temperatura de calcinación utilizada en la preparación de los catalizadores basados en óxidos simples ha jugado un papel importante en las características de su actividad para la combustión de n-hexano. Las menores temperaturas del tratamiento térmico han proporcionado mejores actividades en el caso del óxido de Fe por la menor sinterización de partículas, sin embargo la inestabilidad ha sido mayor. En el caso del óxido de Mn, las condiciones óptimas de calcinación han sido de 350 °C por 3 h. Tanto el método de preparación como la mayor superficie BET parecen no haber influenciado la actividad final del catalizador.
2. Los óxidos de Fe han resultado más estables que los óxidos de Mn considerando que en el primero las condiciones de preparación han proporcionado la fase α -hematita y en el segundo la preparación ha conducido a una mezcla de óxidos de Mn, confirmada por los análisis XRD y TGA. La mayor desactivación del óxido de Mn ha tenido relación con la mayor heterogeneidad estructural (multifases) frente a la homogeneidad observada en el óxido de Fe en la fase α -hematita, esto se comprobó con las medidas de estabilidad que se realizaron a las muestras.
3. El método 2 (Kolk) permitió obtener, tanto para el óxido de Fe como para el óxido de Mn, fases más estables que el método estándar debido posiblemente a la mejor definición de las fases cristalinas. Por lo que en el caso de los óxidos simples, el método Kolk se puede considerar el más adecuado que el método estándar en la combustión de n-hexano.

C. RESPECTO A LA ACTIVIDAD, ESTABILIDAD Y SELECTIVIDAD A CO₂ DE LOS MIXTOS MÁSICOS Y SOPORTADOS EN AL-PILC

1. El método 1 (estándar) de preparación de los catalizadores másicos de Fe-Mn permitió activar la fase mixta lo suficiente para superar la actividad de los óxidos componentes, activación que fue favorecida por la mayor superficie de la fase mixta respecto a los valores correspondientes a los óxidos simples y por la formación de la fase suficientemente cristalina para promocionar la formación los centros activos. El pretratamiento térmico de 170 °C por 5 h contribuyó favorablemente a la formación de las fases activas en el óxido mixto que se relaciona con la ausencia de fases nitrato como se comprobó por el análisis XRD.
2. En general, los catalizadores mixtos preparados por el método 2 (Kolk) presentaron mayor actividad que los preparados por el método 1, en las mismas condiciones de preparación. En el método 2, la mayor temperatura de calcinación permitió mejorar la actividad y mejor aun empleando el pretratamiento a 170 °C. Estos efectos están directamente relacionados con el aumento en la superficie BET que se produce por la realización de la etapa intermedia a 170 °C por 5 h en la calcinación con la excepción de la temperatura de 550°C.
3. En los catalizadores preparados por el método Kolk a la temperatura de 450 °C, las actividades del catalizador equimolar son muy próximas a las del catalizador Fe-Mn 1:2 mientras que en el catalizador rico en óxido de Fe, Fe-Mn 2:1, la actividad disminuyó y esta característica se relaciona con la estructura cristalina en los catalizadores equimolar y Fe:Mn 1:2, que presentan un perfil similar, por la presencia de las especies Mn₃O₄ y Mn₂O₃ a diferencia del Fe-Mn 2:1 que no presentan estas fases. Además, las superficies BET de los catalizadores mixtos equimolar y Fe-Mn 1:2 son más altas que la correspondiente a Fe-Mn 2:1, que junto con la estructura favorable de las fases de Mn promocionaron favorablemente la actividad.
4. Respecto a la estabilidad, en las muestras mixtas preparadas por el método Kolk y con pretratamiento, la desactivación aumenta a medida que aumenta la temperatura de calcinación de 350 a 550 °C cuyo porcentaje de desactivación aumenta de aproximadamente de 30 a 45%, relacionado fundamentalmente con la posible disminución de la superficie específica que se ha confirmado experimentalmente en trabajos previos (se ha medido la superficie específica post reacción y ésta disminuye hasta en un 50%. La información disponible no ha permitido determinar el origen de esta pérdida de área superficial. Esto puede deberse a un sinterización de partículas a temperaturas mayores a 300 °C y a la formación de residuos carbonosos como consecuencia de una combustión incompleta de n-hexano; los componentes intermediarios podría depositarse sobre los sitios activos del catalizador provocando pérdida de actividad. El soporte compuesto de arcilla pilarada con aluminio, Al-PILC, favorece la estabilidad de la especie Fe-Mn equimolar con calcinación previa del soporte, debido posiblemente al mejor posicionamiento de la fase activa en la estructura laminar de la arcilla.

5. Respecto a la selectividad, en general todos los catalizadores másicos (simples y mixtos) han presentado una conversión total a productos de combustión total (CO_2). En algunos casos particulares se han obtenido CO como subproducto en cantidades menores a 3%, que no representa un componente importante a considerar.

CONCLUSIONES

Las conclusiones que emergen del presente trabajos de tesis son las siguientes:

1. Se obtuvieron catalizadores másicos de Fe-Mn de composición equimolar, 1:2 y 2:1 calcinados a las temperaturas de 350, 450 y 550 °C, preparados por el método 1 (estándar) y método 2 (Kolk) y con pretratamiento a 170 °C por 5 h para la combustión completa de n-hexano a temperaturas menores de 350°C. El método de preparación 2 (Kolk) condujo a mejores actividades que su contraparte método 1 (estándar) debido a la mejor formación física de la fases mixta y mejores superficies. En todos los casos, con excepción de la temperatura de 550°C, el pretratamiento contribuyó a mejorar la actividad de los catalizadores debido posiblemente, según los análisis realizados, a la activación superficial (mayor superficie BET) a la eliminación de las fases nitrato (TGA) y mejor reducibilidad de los catalizadores (TPR). La presencia de bimetálica del Fe-Mn en la composición adecuada aseguró una buena sinergia química y una buena formación de las fases activas mixtas de Fe-Mn analizadas por XRD.
2. Se obtuvieron catalizadores másicos (simples y mixtos) altamente selectivos a productos de combustión total (CO_2). A pesar que en algunos casos se obtuvieron algunos subproductos de combustión parcial (<3%), estos representaron una minoría a considerar.
3. La impregnación de Fe y Mn sobre el soporte de Al-PILC mejoró la estabilidad térmica del sistema mixto debido posiblemente a la influencia favorable de la posición de la fase mixta de Fe-Mn en la estructura laminar de la arcilla pilarada con Al. A pesar que las actividades de los catalizadores soportados fueron más bajas que su contraparte másicas, sin embargo, considerando la baja carga metálica de la fase activa en las muestras soportadas, se obtuvieron sistemas más estables.

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.

1. Los logros de este trabajo han permitido obtener catalizadores activos, selectivos y estables que eliminan n-hexano a temperaturas menores a 350 °C. Los óxidos soportados en Al-PILC han mejorado la estabilidad de los catalizadores básicos aunque con presencia de un proceso de desactivación. Sería interesante explorar otros soportes basados en arcillas modificadas para obtener mejores actividades y estabildades que podría obtenerse dosificando el método de impregnación de la fase activa en la estructura laminar del PILC y modificando la composición del cluster del pilar estructural.
2. Se puede también sugerir un estudio más detallado del mecanismo cinético de la reacción que permitiría mejorar la eficiencia del proceso conociendo la etapa controlante del proceso oxidativo.

ANEXO 1
PUBLICACIONES Y TRABAJOS
PRESENTADOS

**ACTAS DE LA
REUNIÓN DE LA SOCIEDAD
ESPAÑOLA DE CATÁLISIS
SECAT'07**



ACTAS DE LA REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

Catálisis y Procesos Catalíticos:
Tendencias y Perspectivas para un
Desarrollo Sostenible



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

© Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitateko Argitalpen Zerbitzua
ISBN: 84-978-84-8373-975-4
Depósito legal/Lege gordailua: BI -2.034-07
Impresión/Inprimatzea: Gráficas Berriz



SECAT '07
Bilbao, 26-29 junio

REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

Organizada por:

Grupo “Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental”
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencia y Tecnología, ZTF-FCT
Universidad del País Vasco, UPV/EHU

Sociedad Española de Catálisis, SECAT

Entidades Patrocinadoras y Colaboradoras:

Universidad del País Vasco, UPV/EHU
Dpto. de Educación, Universidades e Investigación, Gobierno Vasco
Ministerio de Educación y Ciencia (DGICYT)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Bilbao Bizkaia Kutxa, BBK

Compañía Española de Petróleo, CEPSA, S.A.
Repsol YPF, S.A.
Telstar Instrumat, S.L.
Válvulas y Conexiones Ibérica, S.L.
Bonsai Advanced Technologies, S.L.
Iberfluid Instruments, S.A.
Maxam Corp., S.A.U.
Tecnología de Vacío, TECNOVAC, S.L.

Otras colaboraciones:

Hucoa Erlöss, S.A.
Varian Ibérica, S.L.
Waters Cromatografía, S.A. - SUL, S.A.
Agilent Technologies Spain, S.L.
Air Liquide España, AL, S.A.
Biometra Tecnología y Sistemas, S.A.
Burdinola, S.Coop.
Teknokroma, S.C.L.
Comercial Tecnoquímica ENMA, S.L.
Mettler Toledo, S.A.
Proquinorte, S.A.



SECAT '07
Bilbao, 26-29 junio

REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

Sede de la Reunión:

Facultad de Ciencia y Tecnología, ZTF-FCT
Universidad del País Vasco, UPV/EHU
Campus de Leioa, Leioa, Bizkaia

Comité Organizador:

Comité Local: Asier Aranzabal Maiztegi
José Luis Ayastuy Arizti
José María Castresana Pelayo
José Antonio González Marcos
M^a Pilar González Marcos
Juan Ramón González Velasco (Presidente)
José Ignacio Gutiérrez Ortiz (Tesorero)
Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz
Unai Iriarte Velasco
Rubén López Fonseca (Secretario)

Representantes de la SECAT:

Antonio Cortés Arroyo (Presidente SECAT)
Enrique Sastre de Andrés (Secretario SECAT)

Comité Científico (Revisores de los Trabajos):

José Aguado Alonso
Luis J. Alemany Arrebola
Asier Aranzabal Maiztegi
Pedro Ávila García
José Luis Ayastuy Arizti
Felipa María Bautista Rubio
Serafín Bernal Márquez
Juan Ángel Botas Echevarría
Juan Manuel Campelo Pérez
Avelino Corma Canós
Vicente Cortés Corberán
José Luis García Fierro
María Pilar González Marcos
Juan Ramón González Velasco
José María Guil Pinto

José Ignacio Gutiérrez Ortiz
Narcis Homs Martí
César Jiménez Sanchidrián
Rubén López Fonseca
José Manuel López Nieto
Carlos Márquez Álvarez
Agustín Martínez Feliu
Miguel Menéndez Sastre
Mario Montes Ramírez
Salvador Ordóñez García
Vicente Rives Arnau
Francisco Rodríguez Reinoso
José Luis Sotelo Sancho
José Luis Valverde Palomino

ELIMINACIÓN DE *n*-HEXANO EN LECHO FIJO CON ÓXIDOS MIXTOS EQUIMOLARES DE Fe-Mn Y Cu-Mn MÁSICOS Y SOPORTADOS EN ARCILLAS MODIFICADAS

G. Picasso^a, M. del Rosario Sun^b, M.P. Pina^c, J. Herguido^c
S. Irusta^c, R. López de Castillo^a, G. Apolinario^a

^a Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias Av. Tupac Amaru 210, Rímac, Lima-Perú; ^b Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria s/n Cuadra 18, San Miguel, Lima-Perú; ^c Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y T.M.A., c/Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España  gpicasso@unizar.es

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son un importante tipo de contaminantes atmosféricos responsables de la producción de oxidantes fotoquímicos por la presencia de la luz solar y de los óxidos NO_x. Gran parte de estos compuestos son cancerígenos confirmados y tóxicos a la salud humana. La eliminación de COV's altamente tóxicos sin contaminación secundaria requiere de tecnologías altamente eficientes que garanticen su remoción a la menor temperatura posible con el subsiguiente ahorro energético [1]. El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de catalizadores de bajo coste, altamente activos, selectivos a productos de combustión total y termoestables, basados en óxidos metálicos mixtos de composición equimolar de Fe-Mn y Cu-Mn tanto másicos como soportados sobre arcillas naturales peruanas modificadas con pilaramiento con aluminio y titanio (Al-PILC y Ti-PILC).

Parte experimental

El método de preparación utilizado con todas las muestras metálicas ha sido el de coprecipitación partiendo de nitratos. La arcilla natural usada como material de partida fue sometida a un proceso de purificación aplicando tratamiento de sedimentación controlada para obtener la fracción motmorillonítica $\leq 2\mu\text{m}$. Posteriormente, la arcilla fue intercalada con hidroxidaciones de Al y Ti (pilares), lo que ha permitido la obtención de arcillas pilaradas con alta área superficial y con porosidad suficiente para el confinamiento óptimo de los óxidos mixtos en su estructura [2]. La deposición metálica sobre la arcilla se ha realizado mediante impregnación de la solución precursora con dos variantes: antes y después de la calcinación de la arcilla pilarada.

Los ensayos de reacción se han llevado a cabo en un reactor tubular (9 mm de diámetro interno y 460 mm de longitud) de cuarzo introducido en un horno eléctrico que opera a presión atmosférica. Las condiciones de reacción empleadas garantizan ausencia de controles difusionales y minimizan la formación de puntos calientes gracias a la dilución a la mitad del catalizador (100 mg) en cuarzo. La medición de la actividad de los catalizadores (conversión calculada por el consumo de *n*-hexano) se ha realizado mediante el estudio de las curvas de ignición a una concentración inicial de 2000 ppmV y una velocidad espacial másica (WHSV) de 80 h⁻¹. El sistema experimental utilizado para la alimentación así como el método de análisis ha sido descrito en trabajos previos [3,4].

Resultados

En este trabajo se muestran los primeros resultados obtenidos en la combustión de *n*-hexano. Las muestras mixtas equimolares mostraron mejor actividad que sus análogos basados en óxidos simples. La muestra mixta fresca de Cu-Mn soportada ha mostrado mejor actividad que la de su análoga de Fe-Mn, sin embargo, luego de las pruebas de estabilidad térmica (ensayo realizado manteniendo el sistema a la temperatura del 50 % de conversión y en atmósfera de reacción durante 24 h), la desactivación en promedio observada para el sistema Fe-Mn fue menor que para su análogo Cu-Mn por lo que, en condiciones estables el sistema Fe-Mn es el más eficiente (Figura 1).

Los catalizadores basados en óxidos simples mostraron buena estabilidad térmica en todo el intervalo de conversiones con excepción de la α -hematita. Todas las muestras fueron altamente selectivas a CO₂ para conversiones mayores al 90%. La siguiente etapa de este trabajo consiste en determinar la relación de la estructura química, morfología y sinergia de los componentes metálicos con la eficiencia en la reacción de combustión, selectividad a CO₂ y estabilidad del sistema.

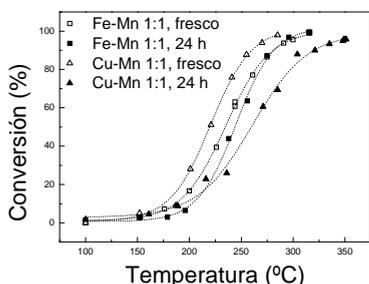


Figura 1.- Actividades de las muestras mixtas másicas inicialmente (fresco) y luego de 24 h.

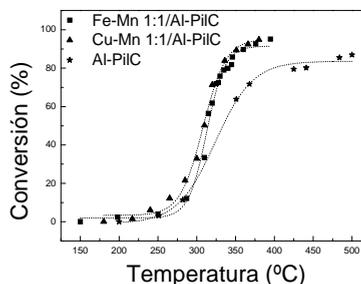


Figura 2.- Actividad comparada de las muestras mixtas soportadas en Al-PiIC.

Las muestras mixtas soportadas mostraron mejor eficiencia respecto a la arcilla pilarada (Figura 2) Al-PiIC, aunque la arcilla sin dopar resultó ser altamente estable. La actividad de la muestra soportada de Cu-Mn fue ligeramente mayor que la de Fe-Mn antes y después del ensayo de estabilidad. Los resultados de caracterización preliminares por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) indican que las posiciones ocupadas por el sistema Cu-Mn en la arcilla han sido más apropiadas que en el sistema Fe-Mn. La investigación se concentra en determinar la forma química de las especies metálicas que se introducen en la estructura de la arcilla.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación otorgada por el CONCYTEC - PERÚ a través del proyecto PROCYT n° 159-2006-CONCYTEC-OAJ y de la AECl - España, proyecto A-6412-06.

Referencias

- [1] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2165-2180 (1987).
- [2] P. Cañizares, J.L. Valverde, M.R. Sun y C.B. Molina, *Microp. Mesop. Mat.* 29, 267-281 (1999).
- [3] G. Picasso, A. Quintilla, M.P. Pina y J. Herguido, *Appl. Catal. B: Env.* 46, 133-143 (2003).
- [4] G. Picasso, A. Quintilla, M.P. Pina y J. Herguido, *Chem. Eng. J.* 102, 107-117 (2004).



Eliminación de n-hexano en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas



* Gino Picasso^a, María del Rosario Sun Kou^b, María Pilar Pina^c, Javier Herguido^c, Silvia Irusta^c, Rosario López^a, Gemma Gómez^c, Giovanna Apolinario^a, Gurutze Arzamendi^d, Luis Gandía^d

^aU.N.I.-Facultad de Ciencias, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima-Perú, ^bP.U.C.P.-Depto de Ciencias. Sección Química, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima-Perú, ^cUniversidad de Zaragoza-Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (España), Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada (España)

*E-mail: gpicasso@unizar.es, msun@pucp.edu.pe



INTRODUCCIÓN

- La combustión catalítica es una alternativa eficiente para el tratamiento de COVs respecto a la incineración térmica debido fundamentalmente a: 1) las bajas temperaturas de operación, evitando de esta manera la contaminación secundaria, y 2) las altas conversiones alcanzadas en el proceso.
- La aplicación de arcillas pilaradas en la eliminación de contaminantes de los residuos industriales, en particular de compuestos orgánicos volátiles está cobrando especial interés dado el bajo coste del material de partida [1-2].
- Este trabajo está enmarcado en un proyecto cuya finalidad es el desarrollo de catalizadores para la eliminación de VOCs basados en óxidos mixtos de Fe, Mn y Cu y soportados en arcillas naturales modificadas por pilaramiento con Al (Al-PILC) y Ti (Ti-PILC).
- La preparación y caracterización fisico-química de algunas de las formulaciones preparadas así como los ensayos de actividad catalítica en combustión de n-hexano son el resultado de los avances logrados en la primera fase del proyecto.

PREPARACIÓN DE MATERIALES

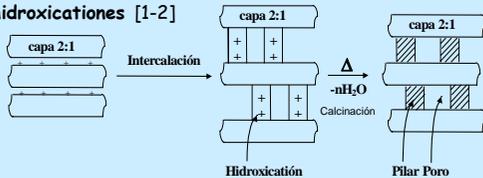
Catalizadores Máxicos

- La preparación de los catalizadores máxicos ha sido realizada por coprecipitación de las correspondientes disoluciones mixtas de nitratos con disolución amoniacal siguiendo el procedimiento descrito en la literatura para óxidos mixtos de Ce/Zr y Ce/Mn [3-4].
- Una de las variables estudiadas ha sido la temperatura de calcinación a la que se sometieron los precipitados (170°, 350°) obtenidos con la finalidad de conseguir elevada superficie específica siempre y cuando exista interacción metálica.

Catalizadores Soportados

- Previo al proceso de pilaramiento, la arcilla natural fue sometida a un proceso de purificación aplicando un proceso por sedimentación controlada para separar la fracción montmorillonítica $\leq 2\mu\text{m}$.

Pilaramiento con Al y Ti: Intercalación con hidroxicaciones [1-2]



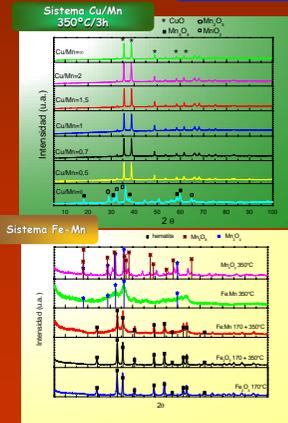
Impregnación de Arcillas Pilaradas

- Para la preparación de los catalizadores soportados se impregnaron a humedad incipiente las arcillas intercaladas antes de su calcinación con la correspondiente disolución mixta de nitratos para obtener cargas del 7%wt.
- La calcinación final empleada fue la misma que la utilizada para las arcillas pilaradas sin dopar, es decir, rampa de calentamiento de 2°C/min con mesetas a 100°, 200° y 300°C por 30', 30' y 120' respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B. Microporous and Mesoporous Materials 29, 1999, 267-281.
- Valverde J.L., Lucas A., Dorado F., Sun Kou M.R., Sanchez P., Asencio A., Garrido A., Romero A., Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2003, 2783-2790.
- Picasso G., Gutiérrez M., Pina M. P., Herguido J., Chem. Eng. J. 126, 119-130 (2007).
- Picasso G., Pina M. P., Herguido J., XX SICAT - Gramado, Brasil 2006.

RESULTADOS CARACTERIZACIÓN



- Los análisis de DRX no revelan la presencia de fases cristalinas correspondientes a óxidos mixtos en ninguna de las series.
- En el sistema Cu/Mn, las muestras mixtas presentan las difracciones características de CuO, independientemente de la relación atómica Cu/Mn.
- En el sistema Fe/Mn, el tratamiento de calcinación estándar de 350°C-3h no es suficiente para desarrollar la estructura cristalina de la hematita.
- En líneas generales, la S_{BET} de las muestras mixtas en relación 1:1 supera la de los óxidos puros, destacando la muestra de Fe/Mn (106 m²/g) calcinada a 170°-5h+350°C-3h.
- El dopado a un 7%wt de las arcillas pilaradas con Ti conduce a una disminución de la superficie específica (de hasta el 25%) atribuida al llenado de mesoporos.
- Para las arcillas pilaradas con Al la disminución de la superficie específica es mayor (37%-75%) atribuida al llenado de micro y mesoporos.

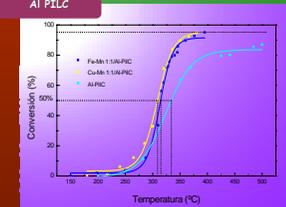
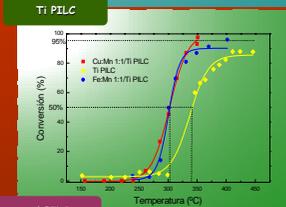
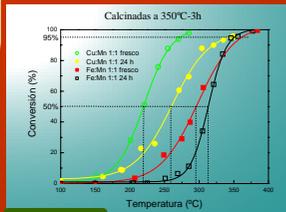
Muestra	S _{BET} (m ² /g sat.)
CuO	4,5
Mn ₂ O ₃	12,3
Cu-Mn 0,5:1	22,8
Cu-Mn 0,7:1	20,0
Cu-Mn 1:1	27,7
Cu-Mn 1,5:1	7,7
Cu-Mn 2:1	2,8

Muestra	Calcificación	S _{BET} (m ² /g sat.)
Fe ₂ O ₃	170 °C x 5 h	41,2
Fe ₂ O ₃	170 °C x 5 h / 350 °C x 3 h	30,3
Fe:Mn 1:1	170 °C x 5 h / 350 °C x 3 h	106,3
Fe:Mn 1:1	350 °C x 3 h	40,9
Mn ₂ O ₃	350 °C x 3 h	12,3

Muestra	Calcificación	BET (m ² /g _{sat})	Smesoporos (m ² /g _{sat})
Al-PILC		189,0	65,9
Ti-PILC		245,6	241,9
Cu:Mn 1:1/Al-PILC	1. 100°Cx30 2. 200°Cx30 3. 300°Cx120	52,3	36,8
Cu:Mn 1:1/Ti-PILC	Rampa: 2 °C/min	183,6	183,6
Fe:Mn 1:1/Al-PILC		120,4	90,9
Fe:Mn 1:1/Ti-PILC		187,2	185,7

RESULTADOS ACTIVIDAD CATALITICA

2000 ppm de n-hexano, WHSV 80 h⁻¹



- De los ensayos de reacción realizados durante dos días consecutivos, se observa un desplazamiento de las curvas de light-off para ambos sistemas hacia temperaturas superiores más acusado para el sistema Cu-Mn. Este hecho está relacionado con el tratamiento térmico de calcinación y las temperaturas relativamente elevadas necesarias para combustión total.

- En ensayos posteriores de reacción, las temperaturas de light off apenas se modifican indicando que el catalizador ya ha sido estabilizado en la atmósfera de reacción tras 24 h de uso.
- El sistema Cu-Mn resulta más activo a pesar de las menores áreas superficiales obtenidas.
- El tratamiento previo de 170°C-5h a la calcinación estándar mejora notablemente la superficie, estructura cristalina y comportamiento catalítico del sistema Fe/Mn.
- La actividad catalítica de las arcillas pilaradas sin dopar no es despreciable, si bien la incorporación de óxidos metálicos permite alcanzar conversión total del contaminante.
- La temperatura de combustión total registrada para las arcillas Ti-PILC dopadas con Cu-Mn al 7% wt se aproxima a la obtenida para el catalizador máxico.

	Fe:Mn fresco	Fe:Mn 24h	Fe:Mn* fresco	Fe:Mn* 24h	Cu:Mn fresco	Cu:Mn 24h
T _{50%} °C	296°	314°	258°	279°	220°	259°
T _{95%} °C	362°	352°	305°	328°	273°	346°

* Muestra calcinada a 170°C/5h + 350°C/3h.

	Fe:Mn/AlPILC	Cu:Mn/AlPILC	Al PILC	334°	Fe:Mn/TiPILC	Cu:Mn/TiPILC	Ti PILC
T _{50%} °C	315°	315°	315°	334°	303°	303°	341°
T _{95%} °C	394°	380°	--	--	401°	350°	--

CONCLUSIONES

- Los resultados preliminares de actividad catalítica obtenidos para las arcillas dopadas con óxidos mixtos de Cu/Mn y Fe/Mn indican la viabilidad de estos sistemas para la combustión de VOCs dadas las bajas cargas metálicas empleadas.
- Nuestros esfuerzos se están centrando en el estudio del método de dopado de las arcillas para asegurar una buena interacción metálica y una buena dispersión en la matriz porosa sin que colapse la estructura pilarada.

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Hasta junio del 2003 (Nº2), llevaba el nombre de Boletín de la Soc. Química del Perú)

Indizada en Chemical Abstracts y
Latindex

VOLUMEN 73 Nº 2 ABRIL - JUNIO 2007
ISSN 1810-634X



REVISTA TRIMESTRAL

INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA - PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2007 - marzo 2009)

Presidente

Quím. Farm. Juan José León Cam

Vice-Presidente

Dr. Jorge Angulo Cornejo

Secretario General

Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre

Tesorera

Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Secretaria del Consejo Directivo

Quím. María Angélica Best de Rodríguez

Director de Biblioteca

Ing. Quím. César Díaz Gonzales

Director Administrativo

Lic. Fidel Yovera Portocarrero

Vocales

M. Sc. Luis Valles Fernández

Dr. Fernando Quevedo Ganoza

Quím. Ena Cárcamo Aranda

Mg. María Nieves Lino Pacheco

Mg. Ana María Osorio Anaya

Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Mg. Holger Maldonado García

Mg. Eduardo Calvo Buendía

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. José Amiel Pérez

Comisión de Publicaciones

Presidente: Dr. Mario Ceroni Galloso

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidente: Dr. Eduardo Calvo Buendía

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

CORPORACIÓN INFARMASA S.A.

H.W. KESSEL S.A.

LABORATORIO DANIEL ALCIDES CARRIÓN S.A.

MERCK PERUANA S.A.

UNIÓN DE CERVECERÍAS PERUANAS BACKUS & JHONSTON S.A.

FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA - UNMSM

UNIVERSIDAD NORBERT WIENER

ORO ANDINO S.A.

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
(Rev Soc Quím Perú)
ISSN 1810 - 634X

DIRECTOR: Mario Ceroni Galloso
EDITOR: Luis Valles Fernández
EDITOR ASOCIADO: Naldo Balarezo Genstein

COMISIÓN DE PUBLICACIONES

Ena Cárcamo Aranda
Edith López
Leo Córdova Ponte
Ana María Osorio Anaya

Comisión Revisora (árbitros)

Beyer, Lothar	Angulo Cornejo, Jorge
Universidad de Leipzig - Alemania	Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú
Calvo Buendía, Eduardo	Korswagen Ederi, Richard
Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	Pontificia Universidad Católica del Perú
Chávez Orellana, Haydee	Picasso, Gino
Univ. Nac. San Luis Gonzaga - Perú	Universidad Nacional de Ingeniería - Perú
García Herbosa, Gabriel	Rueda Sánchez, Juan Carlos
Universidad Burgos - España	Pontificia Universidad Católica del Perú
Gamboa Fuentes, Nadia	Rabinovich Jaitin, Daniel
Pontificia Universidad Católica del Perú	University of N. Carolina, USA
Guija Poma, Emilio	Gorriti, Carlos
Universidad Científica del Sur - Perú	Universidad Privada Antenor Orrego
Herrera Hernández, Nora	Troncoso Corzo, Luzmila
Univ. Nac. Federico Villarreal - Perú	Facultad de Medicina UNMSM - Perú
Lock Sing, Olga	Gutiérrez Correa, Marcel
Pontificia Universidad Católica del Perú	Universidad Nacional Agraria La Molina

Revista indizada en el Chemical Abstracts y en Latindex

Sede: Av. Nicolás de Araníbar 696 Santa Beatriz – Lima 01

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 472-3925 Fax: (511) 265-9049

e-mail: revsqp@gmail.com / sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.com

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú
Certificado N° 95-1567

Vol 73

ABRIL - JUNIO, 2007

N°2

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO

(Vol. 73 N° 2)

- *Editorial* 64

Trabajos originales

- Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, por Gino Picasso, María del Rosario Sun, María Pilar Pina y otros 66
- Equilibrio ácido-base de algas marinas del litoral peruano elucidada su alta afinidad por contaminantes ambientales, por Norma A. Cuizano, Bertha P. Llanos, Lily Chang y Abel E. Navarro. 85
- Determinación de nicotina en cigarrillos aplicando la técnica de la segunda derivada, por José Estrada y Rodolfo Pumachagua. 94

Review

- Interacciones agósticas, por Mario Ceroni-Gallosio y Korali Durand. 104

Conferencia

- Industrialización de la harina de papa (*Dosidicus gigas*) 120

Informaciones

A. De la Sociedad Química del Perú

- IX Jornadas de Bromatología y Nutrición. 122
- Cursos prejornadas 126
- Comité organizador de las jornadas 127
- Jueves científicos en la SQP 127
- La UNMSM entrega premios al “mérito científico 2006” 128

B. Otras Informaciones

- Asociación peruana de Facultades y Escuelas de Farmacia y Bioquímica 128

Revista Arbitrada

Derechos Reservados : prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.

Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta preferentemente los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas; así como los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, educación química y de divulgación. Adicionalmente, la sección de información está reservada a la SQP. Todos los artículos son revisados por la Comisión de Publicaciones, el corrector de estilo y por los árbitros que se designen.

Los artículos de investigación son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión cercana a las 12 páginas a espacio simple.

Las comunicaciones cortas son trabajos cuya extensión no debe ser mayor a 4 páginas a espacio simple, escritas bajo las mismas características que un artículo de investigación. Están referidas a trabajos cortos concluidos, pero en los que hay urgencia en su publicación.

Las cartas al editor son comunicaciones que brindan la oportunidad para discutir, criticar o ampliar algunos puntos sobre los trabajos publicados en la Revista. Su extensión no debe exceder una hoja a espacio simple.

Los trabajos de revisión se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. Se recomienda una extensión cercana a las 16 páginas a espacio simple. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

Los artículos de enseñanza de la química son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad. Se recomienda una extensión cercana a las 12 páginas a espacio simple.

Las notas informativas corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química. Se recomienda una extensión cercana a las 10 páginas a espacio simple.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor principal se realizarán vía correo electrónico. El autor principal deberá responder los correos electrónicos en un plazo que no exceda los cinco días.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (diskette, disco compacto o al correo electrónico revsqp@gmail.com) a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 10 dólares por concepto de gastos administrativos, con adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago de las siguientes sumas: para autores residentes en el extranjero US\$ 80, para autores no socios residentes en el país US\$ 40 y para los socios US\$ 20 o su equivalente en moneda nacional. El costo de una publicación realizada por socios y no socios corresponde a una prorrata entre los mismos.

Formato para los artículos

1. El texto completo debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes: izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 2, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción "justificar").
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español e inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negrita. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12; el autor principal se identificará con un asterisco. Las instituciones de las que proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor principal se identificará con un asterisco y colocará su correo electrónico, justo después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español y en inglés. Tanto palabras clave como key words se escriben a la izquierda del texto, con el tamaño de fuente 12 y en negrita.
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos van en cursiva (itálica).
6. En caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos y Referencias. Estos títulos se escriben con tamaño de fuente 14, en negrita y centrados. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores a una página A4, tienen numeración arábiga seguido de punto y se escriben en negrita. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda de una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior, a diferencia de las figuras y los esquemas en los que se ubican en la parte inferior.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.

Las referencias se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo, fluctúan entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Las abreviaturas de la revista se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y *Lis or Journals Indexed in Index Medicus*. Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver. Se pueden descargar ayudas para escribir artículos del portal www.sqperu.com

Editorial

Las prácticas preprofesionales

Todos los profesionales hemos pasado obligatoriamente por la etapa de las prácticas preprofesionales. Muchos, los que llevamos ya más de 20 años como egresados de la universidad, recordamos esa etapa de nuestra vida con cierta añoranza. Pero de un tiempo acá, las prácticas preprofesionales se han convertido en algo incómodo, difícil y casi traumático. Muchos de mis estudiantes me comentan sus preocupaciones cuando las realizan, buscando que alguien les escuche y aconseje. Para ellos, y para los demás alumnos, especialmente de las universidades nacionales, van estas líneas, aprovechando la oportunidad que me brinda esta prestigiosa revista.

¿Qué es lo que ha sucedido? ¿Por qué para esta generación las prácticas preprofesionales han dejado de ser un agradable abrir los ojos al nuevo mundo laboral que les espera, convirtiéndose, más bien, en algo problemático? En la actualidad, los practicantes son considerados por muchas empresas como mano de obra barata, muy barata. Sin embargo, realizan un trabajo del mismo nivel de responsabilidad que el de un profesional o el de un técnico. Se ha desnaturalizado el sentido y la finalidad de las prácticas preprofesionales, dejando a estos jóvenes, futuros profesionales, sin otra alternativa que aceptar cualquier condición que la empresa establezca, aún las que atentan contra sus legítimas aspiraciones, pues una ley les obliga a realizarlas para poder acceder al título profesional.

Un problema que se presenta en un gran número de empresas es la falta de una remuneración económica adecuada a los practicantes, a pesar de que el DS007-2005-TR que reglamenta la ley 28518 sobre modalidades formativas laborales, en el art. 33 señala: no se podrá pactar una subvención menor a la establecida en la ley (remuneración mínima vital), o renunciar a su percepción. Ejecutivos de empresas públicas o privadas señalan, erróneamente, que como la empresa está invirtiendo sus recursos para adiestrar al practicante, éste debe retribuir ese gasto, y lo hacen no dando la remuneración que le corresponde. Estas empresas aducen también que, como el practicante no va a seguir trabajando en ellas, están preparando a alguien que beneficiará a otras empresas. Sin embargo, la ley es clara, y debe ser cumplida. No podemos imaginarnos que a los trabajadores estables de una empresa se les descuentase de su sueldo la cantidad que la empresa invirtió para capacitarlos. Las empresas deben contar con un fondo, dentro de su presupuesto, para los programas de entrenamiento. Una gestión de calidad no es posible sin la capacitación permanente del personal.

Respecto a la seguridad, el DS-007-2005-TR, cuyo ámbito de aplicación abarca a las entidades privadas y también públicas -cuyos trabajadores estén sujetos al régimen laboral de la actividad privada- también establece que la empresa debiera orientar a los practicantes sobre los riesgos relacionados con su trabajo; la empresa deberá proporcionar los equipos de protección necesarios.

Los horarios de trabajo del practicante también están señalados por la ley; éstos no deben exceder las 30 horas semanales. En el caso de horarios nocturnos las empresas deberán recibir autorización, si realmente son necesarios. El tiempo de refrigerio es el mismo que para los trabajadores regulares. Además, los practicantes tienen derecho a un descanso pagado dentro de los 12 meses desde que empezaron su trabajo.

Es necesario señalar que la problemática de las prácticas preprofesionales no sólo es incumbencia de las empresas, sino también de las universidades. Debido a la mala administración de muchas universidades nacionales, sucede que los alumnos no pueden conseguir dichas prácticas. Si la ley obliga a la universidad a exigir dichas prácticas, ésta debe preocuparse por conseguirlas a través de convenios firmados con las empresas, en lugar de que sea el estudiante quien lo haga, casi como mendigando. Universidad y empresa deben colaborar para conseguir que estas prácticas obligatorias resulten gratas y fructíferas a los jóvenes, futuros profesionales.

Dr. Mario Ceroni Galoso
Docente universitario

ELIMINACIÓN DE ETILMETILCETONA EN LECHO FIJO CON ÓXIDOS MIXTOS EQUIMOLARES DE Fe-Mn Y Cu-Mn MÁSICOS Y SOPORTADOS EN ARCILLAS MODIFICADAS

*Gino Picasso^a, María del Rosario Sun Kou^b, María Pilar Pina^c, Javier Herguido^c, Silvia Irustra^c, Rosario López^a, Giovanna Apolinario^a, Gurutze Arzamendi^d, Luis M. Gandía^d

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son un importante tipo de contaminantes atmosféricos responsables de la producción de oxidantes fotoquímicos, especialmente ozono troposférico, que causan daños en plantas y animales, irritación ocular y problemas respiratorios en los humanos. Por esta razón existe actualmente un fuerte interés por la reducción de las emisiones de COV's a la atmósfera. La combustión catalítica es una alternativa eficiente para el tratamiento de estos contaminantes. Este trabajo está orientado a la obtención de catalizadores de bajo coste, altamente activos, selectivos a CO₂ y estables para la combustión de etilmetilcetona (MEK). Para ello se han considerado catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de Fe-Mn y Cu-Mn de composición equimolar, tanto másicos como soportados sobre arcillas naturales peruanas modificadas (PILC's), mediante un pilaramiento con aluminio y titanio (Al-PILC y Ti-PILC). El método de preparación utilizado con todas las muestras metálicas ha sido el de coprecipitación. La arcilla natural fue intercalada con hidroxilaciones de Al y Ti (pilares), lo que ha permitido la obtención de arcillas pilaradas con alta área superficial y porosidad. Los catalizadores soportados se han preparado con la arcilla pilarada sin calcinar mediante impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores de Fe-Mn resultaron bastante activos. La muestra másica de Fe-Mn ha sido más activa que su análoga de Cu-Mn; sin embargo, al comparar las muestras soportadas, la de Cu-Mn ha mostrado mejor actividad. Por otro lado, los óxidos metálicos soportados mostraron mejor eficiencia respecto al correspondiente soporte (arcillas pilaradas sin óxido metálico). Los resultados de caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) indican que la disposición adoptada por los óxidos de Cu-Mn en la arcilla ha dado lugar a una fuerte interacción entre el cobre y la estructura. Sin embargo, esto no ha sido observado con el sistema Fe-Mn.

Palabras clave: Combustión de COV's, etilmetilcetona (MEK), óxidos mixtos, Cu-Mn, Fe-Mn, PILC's.

^a Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Av. Tupac Amaru 210, Rímac, Lima-Perú

^b Pontificia Universidad Católica del Perú, Depto de Ciencias. Sección Química. Av. Universitaria 1801. San Miguel, Lima-Perú

^c Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y T.M.A., c/Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España

^d Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada. Campus de Arrosadia s/n. 31006 Pamplona, España

* correo electrónico: gpicasso@unizar.es, msun@pucp.edu.pe

TOTAL COMBUSTION OF METHYLETHYLKETONE OVER FIXED BED REACTOR USING BULK AND PILLARED CLAY SUPPORTED Fe-Mn AND Cu-Mn MIXED OXIDES

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOC's) are an important class of atmospheric pollutants responsible for production of photochemical oxidants, particularly tropospheric ozone in large scale causing damages in biosphere. Lung problems and ocular irritations in human beings are claimed to ozone. Increasing environmental awareness in the last years has prompted the emergence of stricter regulations covering industrial activities. Catalytic combustion is one of the most promising technologies to controlling VOC's emissions. This work is concerned with the development of low-cost efficient catalysts with high selectivity to CO₂ and long term thermal stability for methylethylketone (MEK) combustion. Fe-Mn and Cu-Mn metal oxide systems, both as bulk oxides and samples supported over peruvian natural clays modified by a pillaring process (PILC) with aluminium (Al-PILC) and titanium (Ti-PILC). All the metal oxide samples were prepared by co-precipitation. The natural clay material was interchanged with Al and Ti hydroxycations (pillars) in order to obtain pillared clays (PILC's) with high specific surface area and porosity. Supported catalysts were prepared over the uncalcined PILC's by the incipient wetness method. Fe-Mn oxides appeared to be very active catalysts. Comparing bulk samples, Fe-Mn oxide had higher activity; however supported Cu-Mn sample showed better performance. Supported samples showed better activities than their corresponding supports. Preliminary XPS studies indicate that Cu-Mn samples gave rise to strong interaction between Cu and the clay structure. This was not the case with the supported Fe-Mn oxides.

Key words: VOC's combustion, methylethylketone (MEK), mixed oxides, Cu-Mn, Fe-Mn, PILC's.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se definen como contaminantes primarios distintos del metano, de naturaleza antropogénica, capaces de producir oxidantes fotoquímicos en la atmósfera, en presencia de luz solar por reacción con los óxidos NO_x¹. Dependiendo de su naturaleza química, los COVs pueden transformarse en otras sustancias, contaminantes secundarios que, al disolverse o adsorberse en el medio natural, generan contaminación, en algunos casos más nociva que la primaria. Los impactos ambientales más importantes son la producción de ozono troposférico, que ocasiona efectos tóxicos para la salud humana (irritación ocular y problemas respiratorios) y ecotoxicidad, por ocasionar efectos negativos a sistemas acuáticos y terrestres.

La eliminación total de los COVs como etilmetilcetona (MEK), sin generación de subproductos o intermedios de reacción, requiere de tecnologías altamente eficaces que garanticen su remoción a la menor temperatura posible con el subsiguiente ahorro energético. La combustión catalítica es una alternativa eficiente para el tratamiento de los COVs respecto a la incineración térmica, debido fundamentalmente a: 1) las bajas temperaturas de operación, evitando de esta manera la contaminación secundaria, y 2) las altas conversiones alcanzadas en el proceso².

Un sistema catalítico, generalmente, se compone del material activo, propiamente dicho, (catalizador) y el soporte. La elección de ambos componentes es de vital importancia para el desarrollo de un combustor catalítico eficaz. La selección del catalizador adecuado para un proceso de combustión específico permite disminuir la energía de activación respecto a la incineración térmica y por lo tanto, alcanzar altas velocidades de reacción a temperaturas inferiores. Existen varios catalizadores aplicados en la combustión de COVs: metales nobles, óxidos metálicos, óxidos mixtos tipo perovskitas y otros materiales. Los metales nobles, generalmente, presentan una mayor actividad específica que los óxidos metálicos, mayor resistencia a la pérdida de actividad a temperaturas por debajo de 500 °C y una menor desactivación por azufre. La principal ventaja de los catalizadores basados en óxidos metálicos, sobre los metales nobles, es el bajo coste, que en la mayoría de los casos tiene el material de partida; además, la formación de óxidos de nitrógeno puede reducirse con el uso de estos materiales.

Estudios comparativos sobre la eficiencia de catalizadores comerciales en la eliminación de COVs han mostrado que el 75 % de los catalizadores aplicados están basados en metales nobles³ y son, como ya se ha apuntado, más activos que los óxidos de metales de transición. Sin embargo, como apuntan algunos autores^{4,5} la actividad de algunos óxidos metálicos puede ser más alta que la correspondiente de metales nobles para determinados COVs, como algunos compuestos oxigenados (cetonas, ésteres y alcoholes).

Este trabajo está orientado a la obtención de catalizadores altamente activos, selectivos a CO₂ y estables, aplicando catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de composición equimolar de Fe-Mn y Cu-Mn tanto máxicos como soportados sobre arcillas naturales peruanas modificadas con pilaramiento con aluminio y titanio (Al-PILC y Ti-PILC). La aplicación de arcillas pilaradas en la remoción de contaminantes (especialmente metales y sustancias orgánicas) de los residuos industriales, en particular de compuestos orgánicos volátiles, constituye una tecnología novedosa de gran interés, considerando el bajo costo del material de partida⁶.

Como reacción modelo se muestra la combustión de etilmetilcetona (MEK) por ser uno de los disolventes más difundidos en la industria química (pinturas, resinas, gomas, etc.); además, su eliminación de corrientes de aire en concentraciones diluidas, mediante combustión catalítica, ha sido poco estudiada. Se han considerado los efectos de diferentes variables experimentales: la naturaleza metálica del sistema mixto, la estructura cristalográfica, la superficie BET y la influencia del soporte en la actividad de los catalizadores.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores máxicos

Las catalizadores máxicos de Fe-Mn y Cu-Mn han sido preparados por el método de coprecipitación, que consiste en la adición gradual (a una velocidad de 0,5 ml/min) del agente precipitante (Panreac, solución amoniacal 14-15 %) a la mezcla de igual volumen de las soluciones con la concentración adecuada, preparadas a partir de precursores nitrato: Cu(NO₃)₂·6H₂O, Mn(NO₃)₂·xH₂O (ambos Aldrich, con 99,99 % de pureza) y Fe(NO₃)₃·9H₂O (Panreac 98 % pure). Se controló el pH durante la adición de amoníaco a la solución precursora

hasta producir la precipitación total con un tiempo de envejecimiento de 2 horas. El sólido obtenido fue secado en un horno a 100 °C durante 24 horas. Para la formación de los óxidos correspondientes de cada metal, evitar las posibles trazas de nitrato amónico y conferir las propiedades morfológicas a los catalizadores máxicos, los catalizadores fueron calcinados a 350, 450 y 550 °C por 3 horas⁷⁻⁹. Se han preparado, además de muestras equimolares, óxidos mixtos con concentración metal/Mn variable en el rango de 0,5 a 2, con el objeto de hacer un seguimiento de la estructura cristalina, superficie BET e identificación mediante XPS de las especies oxidadas con el cambio de composición del óxido mixto.

Adicionalmente, para los catalizadores máxicos de Fe-Mn se ha aplicado el método de Kolk¹⁰ que consiste en la adición de hidróxido amónico (14-15%) a la solución equimolar (0,15 M) precursora de los metales a 70 °C. En este caso se controló el pH ($8,0 \pm 0,2$) durante la adición de amoníaco a la solución precursora hasta producir la precipitación total; en el caso de sobrepasar dicho pH, se corrige con ácido nítrico concentrado.

Preparación de los catalizadores soportados

Previo al proceso de pilaramiento, la arcilla natural fue sometida a un proceso de purificación mediante la sedimentación controlada aplicando la Ley de Stokes, para separar la fracción montmorillonítica ($> 2 \mu\text{m}$) de otras fracciones constituidas por impurezas, usualmente feldespato, cuarzo y mica. Luego, la arcilla fue concentrada en un rotavapor, secada en vacío y molida.

Pilaramiento con aluminio

La solución pilarante de aluminio se preparó añadiendo lentamente una solución de hidróxido de sodio 0,5 M (NaOH, Panreac, 98 % de pureza), a una solución de cloruro de aluminio 0,2 M ($\text{AlCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,9 % de pureza), hasta lograr una relación molar OH/Al de 1,8 molar; la solución fue mantenida en agitación por 12 h. Luego esta solución fue sometida a reflujo durante 4 h a 90°C, y se dejó en reposo durante 24 h más.

La solución pilarante fue añadida lentamente a una suspensión de arcilla al 1%, previamente preparada. El proceso de intercalación dura 24 h. La relación Al/arcilla utilizada fue de 20 meq Al/g arcilla de acuerdo a estudios previos¹¹.

Posteriormente, el sólido resultante fue lavado con agua desionizada hasta que la conductividad alcanzara los 20 S/cm; estas medidas se realizaron con un conductímetro Hanna HI-8733. El sólido fue secado en un horno a 100°C por 18 h y molido a malla 100. Finalmente, la arcilla pilarada fue calcinada a una velocidad de 2°C por minuto, en tres etapas consecutivas: 30 min a 100°C, 30 min a 200°C y, finalmente, 2 horas a 300°C.

Pilaramiento con titanio

La solución pilarante de titanio fue preparada adicionando gota a gota una solución de metoxititanato de sodio a una solución de ácido clorhídrico 5M (HCl, Panreac, solución al 35%), hasta obtener una relación molar HCl/Ti de 2,5 molar. La solución resultante fue puesta en reflujo a 25 °C durante 3 h y se dejó en reposo 24 horas más.

La solución pilarante fue añadida a una suspensión de arcilla al 1%, previamente preparada, hasta obtener una relación de 15 mmoles de Ti/g de arcilla. El proceso de intercalación dura 16 h, de acuerdo a trabajos previos^[12]. Posteriormente, la mezcla fue separada por filtración al vacío, lavada con abundante agua desionizada hasta que la fase líquida estuviera libre de cloro y controlando constantemente la conductividad. Finalmente, la arcilla pilarada fue secada en un horno a 120°C durante 12 h y calcinada en forma idéntica a como se ha descrito para la arcilla pilarada con aluminio.

Los catalizadores de Fe-Mn y Cu-Mn soportados se prepararon sobre las arcillas pilaradas sin calcinar mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores soportados se calcinaron en un horno a la velocidad de 2°C/min utilizando el mismo procedimiento que para las arcillas pilaradas.

Caracterización y evaluación de la actividad catalítica

Los equipos empleados para hacer las medidas de la **superficie específica (S_{BET}) y de las isothermas de adsorción**, han sido: Pulse Chemisorb 2700 y ASAP 2000 de Micromeritics. Para la determinación de la isoterma de adsorción se ha empleado como adsorbato N_2 y las medidas fueron realizadas a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C). Previo a la adsorción, las muestras se han desgasificado al vacío durante toda la noche a 200 °C.

Los espectros de difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidos en un difractómetro de la marca Rigaku/Max System. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación CuK α del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 3 y 80-100°, a una velocidad de 0,04°/s.

Para la medición de los **espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS)** se ha empleado un equipo Axis Ultra DLD (Kratos Tech.). Las muestras fueron evacuadas en una precámara a temperatura ambiente. Se utilizó una fuente monocromática de AlK α (1486,6 eV) trabajando a 15 kV y 10 mA. Para los espectros de alta resolución se utilizó una energía de enlace de 20 eV. Los espectros generales se tomaron a 120 eV de energía de paso. Los espectros obtenidos se analizaron utilizando el software suministrado con el equipo y se ajustaron como suma de funciones Lorentzianas y Gaussianas tras sustraer la línea de base. Se tomó como referencia la energía de enlace del C 1s (285 eV). Se ha evaluado el ancho a la altura media de los picos (FWHM), que da una idea del número de especies que contribuyen a un pico y la energía de ligadura (BE).

Las reacciones de combustión catalítica de MEK se han llevado a cabo en un reactor tubular (8 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud) de cuarzo introducido en un horno eléctrico que opera a presión atmosférica. Las condiciones de reacción empleadas garantizan ausencia de resistencias difusionales a la transferencia de materia (externa e interna). La posibilidad de formación de puntos calientes en el lecho se ha reducido gracias a la dilución del catalizador (100 mg) con 200 mg de cuarzo, pulverizado hasta el mismo rango de tamaño de partícula que el de los catalizadores (160 – 320 μm). Aproximadamente, en el centro del lecho (de unos 10 mm de longitud) se insertó un termopar para la medida y el control de la temperatura de reacción. Todos los ensayos se realizaron con una concentración de MEK de

2000 ppmv en aire sintético (Praxair, 99,999%) y una velocidad espacial basada en la masa de catalizador y caudal total (WHSV) de 80 h^{-1} . El sistema experimental utilizado para la alimentación del compuesto orgánico, así como el método de análisis ha sido descrito en trabajos previos^{7,8}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis por XRD

El análisis XRD de la arcilla natural (no mostrado) revela que es una arcilla esmectítica del tipo montmorillonita (fichas ASTM 13-259 y 29-1498), con presencia de otros minerales como impurezas: feldespato en la forma del mineral muscovita, cristobalita y cuarzo. Para la identificación de las especies formadas en la serie másica de Cu-Mn con diferentes composiciones, se han realizado ensayos por XRD obteniéndose los resultados mostrados en la figura 1. Según los difractogramas XRD, las muestras presentan una buena cristalinidad con independencia de la composición molar del sistema mixto. Los picos correspondientes a CuO mantienen su fuerte presencia con una intensidad que tiende a aumentar a medida que aumenta la relación Cu/Mn. Además, se ha identificado la presencia de la fase hopcalita por su pico característico observado a $35,6^\circ$. La naturaleza de las fases formadas está fuertemente afectada por las condiciones de síntesis. Así, en la literatura se han descrito diferentes resultados en cuanto a la composición de fases⁹. Hutchings y col.¹⁵ obtuvieron por coprecipitación (pH = 8,3, 80°C y 12 h) en muestras Cu-Mn equimolares calcinadas a 500°C una mezcla de la fase mixta $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ y de CuO . Para relaciones molares Cu/Mn menores que 1 se han obtenido una mezcla de $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ y Mn_2O_3 . A temperaturas de calcinación mayores que 500°C se han obtenido espinelas CuMn_2O_4 tipo hopcalita con presencia de CuO , al igual que en este trabajo.

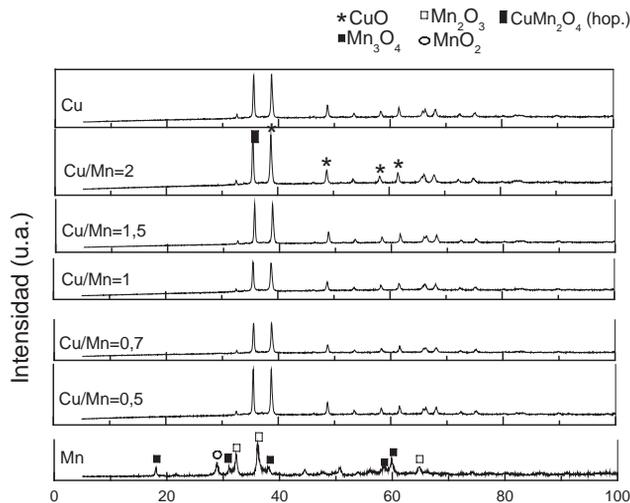
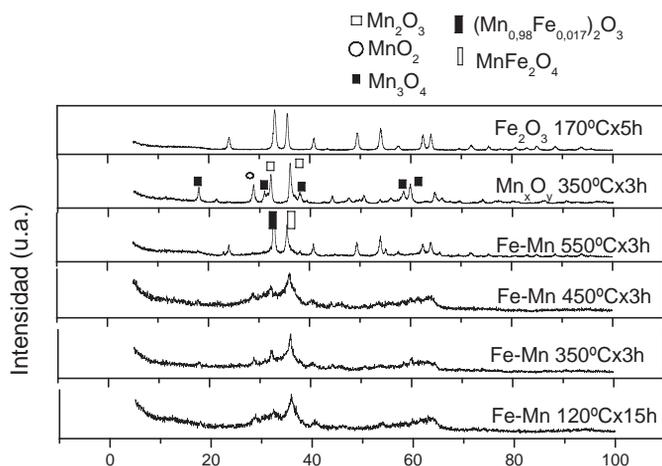


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de la serie de muestras Cu-Mn.

El análisis XRD de la serie Fe-Mn 1:1 (figura 2) indica que las muestras calcinadas a temperaturas menores que 550 °C son poco cristalinas. Las muestras calcinadas a temperaturas menores que 350 °C presentan líneas de difracción anchas, indicando la formación de fases muy amorfas. La muestra calcinada a 550°C es suficientemente cristalina como para poder identificar las fases existentes. Algunos trabajos sugieren que a 550 °C se presenta una espinela no-estequiométrica tipo -MnFeO_3 así como un alto contenido de $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ¹⁰. Los resultados obtenidos mediante XRD en este trabajo indican la formación de jacobscita MnFe_2O_4 y $(\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,017})_2\text{O}_3$.



2

Figura 2. Difractogramas de Rayos X de la serie de muestras Fe-Mn 1:1 calcinadas en diferentes condiciones.

Adsorción-desorción de N_2 (BET)

Otro argumento que refuerza la hipótesis de la formación del óxido mixto es el aumento del área superficial de las especies mixtas respecto a los correspondientes óxidos simples. Por ejemplo, las muestras de la serie Cu-Mn (1:1, 0,5:1 y 0,7:1) muestran un área específica promedio de 23,5 m^2/g frente a 4,5 y 12,3 para los óxidos CuO y Mn_xO_y , respectivamente (tabla 1).

Tabla 1. Superficie BET de catalizadores basados en Cu-Mn.

Muestra	Condiciones de calcinación	Peso (g)	S _{BET} (m ² /g cat.)
CuO	350 x 3 h	0,3143	4,5
Cu-Mn 1:1	350 x 3 h	0,2024	27,7
Mn_xO_y	350 x 3 h	0,2380	12,3
Cu-Mn 0,5:1	350 x 3 h	0,2548	22,8
Cu-Mn 0,7:1	350 x 3 h	0,2457	20,0

Tabla 2. Superficie BET de catalizadores basados en Fe-Mn.

Muestra	Condiciones de calcinación	Peso (g)	S _{BET} (m ² /g cat.)
Mn_xO_y		0,2380	12,3
Fe-Mn = 0,5:1		0,1421	188,0
Fe-Mn = 0,7:1	350°C x 3 h	0,1354	154,9
Fe-Mn = 1:1		0,1498	40,9
Fe-Mn = 1,5:1		0,1441	131,8
Fe-Mn = 2:1		0,1431	76,2
Fe	170 x 5 h+350 °C x 3 h	0,2190	30,3
Fe-Mn = 1:1 (Kolk)	120 °C x 15 h	0,1811	177,0
Fe-Mn = 1:1 (Kolk)	350 °C x 3 h	0,1926	147,9
Fe-Mn = 1:1 (Kolk)	450 °C x 3 h	0,1859	132,9

En el caso de la serie de muestras Fe-Mn (tabla 2) calcinadas a 350°C, la superficie específica disminuye al aumentar la relación molar Fe/Mn hasta que ésta alcanza un valor de 1. Un aumento adicional de la proporción de hierro da lugar a un incremento de la heterogeneidad del sólido y un nuevo aumento de la superficie específica. Las muestras Fe-Mn equimolares preparadas mediante el método de Kolk, muestran que al incrementarse la temperatura de calcinación la superficie específica disminuye gradualmente, en consonancia con la mayor cristalinidad que se aprecia mediante XRD (figura 2).

De manera similar al comportamiento del sistema Cu-Mn, los óxidos de la serie Fe-Mn también presentan mayor área superficial que los óxidos simples: 12,3 m²/g y 30,3 m²/g para el Mn_xO_y y Fe₂O₃, respectivamente, frente a valores en el rango de 40 a 188 m²/g para las muestras mixtas. En general, las muestras de Fe-Mn, por ser más amorfas, presentan una mayor área superficial que las de Cu-Mn.

Como se muestra en la tabla 3, las arcillas modificadas mediante el método por pilaramiento con aluminio y titanio, experimentan un gran incremento del área superficial, llegando hasta valores de 255,8 m²/g, frente a 30 m²/g de la arcilla natural.

Tabla 3. Superficie BET de catalizadores soportados en arcillas modificadas.

Muestra	Cond. De calcinación	Peso (g)	S _{BET} (m ² /g cat.)
Arcilla natural		0,1700	30,7
Al-PILC	Sin calcinación	0,1725	213,7
Ti-PILC		0,1899	255,8
Al-PILC		0,1371	189,0
Cu-Mn 1:1/Al-PILC	Etapa 1. 100°C x 30 minutos.	0,1886	52,3
Cu-Mn 2:1/Al-PILC	Etapa 2. 200°C x 30 minutos.	0,1865	49,6
Fe-Mn 1:1/Al-PILC		0,1833	120,4
Fe-Mn 2:1/Al-PILC	Etapa 3. 300°C x 2 horas.	0,1756	129,5
Ti-PILC	Rampa: 2°C/min	0,1542	245,6
Cu-Mn 1:1/Ti-PILC		0,1832	183,6
Cu-Mn 2:1/Ti-PILC		0,1842	153,3
Fe-Mn 1:1/Ti-PILC		0,1928	187,2
Fe-Mn 2:1/Ti-PILC		0,1825	182,1

La incorporación del pilar en la arcilla natural ha conducido a una variación respecto al material de partida del área correspondiente a los microporos y mesoporos, y esto depende del tipo de pilar (tabla 4). Para las arcillas pilaradas con Al hay un incremento apreciable en la zona microporosa y mucho menos en la zona mesoporosa, observándose además un paralelismo en las isotermas en esta zona (figura 3). Por el contrario, en las muestras de Ti-PILC se ha producido un incremento apreciable en la zona mesoporosa más que en la microporosa (figura 4).

La incorporación de los óxidos mixtos a las estructuras pilaradas ha producido cambios texturales (tabla 5). Así, en el caso de las muestras soportadas en Al-PILC, se observa una disminución de los microporos, hecho que puede estar relacionado ya sea con la formación de diferentes asociaciones de láminas por la presencia del óxido o con un posible taponamiento de las galerías interlaminares provocado por la introducción de los óxidos¹⁴. Dicho cambio es diferente dependiendo de la naturaleza y composición del óxido. Para el sistema Cu-Mn el cambio de composición molar produce una disminución en la zona microporosa, pero esto no

afecta el ciclo de histéresis (figura 5). Sin embargo, para el sistema Fe-Mn el cambio en la zona de histéresis es mayor para el Fe-Mn 2:1 que para su homólogo Fe-Mn 1:1 (figura 6).

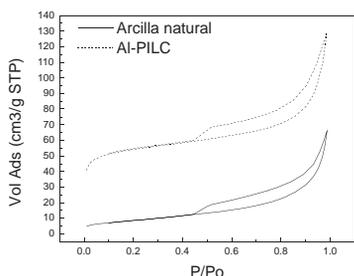


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC).

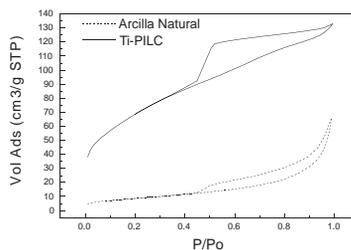


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC).

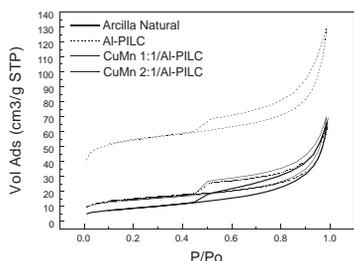


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Al-PILC.

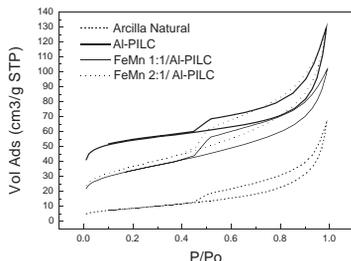


Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC.

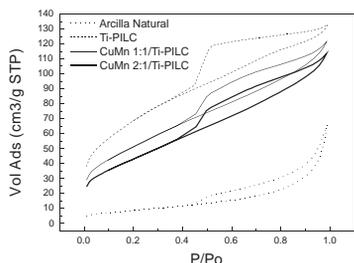


Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Ti-PILC.

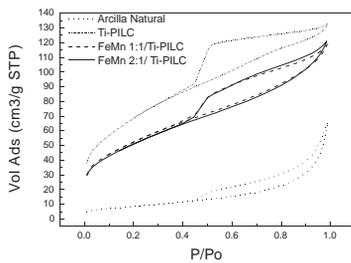


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Ti-PILC.

En el caso del pilar de Ti, se produce una interacción más diferenciada, tanto con el sistema Cu-Mn como para el Fe-Mn, en todos los casos se observa una disminución en la micro y mesoporosidad. Adicionalmente, en el caso del Cu-Mn se obtiene una apreciable disminución del ciclo de histéresis comparada con su soporte (figura 7), y en el caso de los catalizadores de Fe-Mn soportados en Ti-PILC las isotermas son muy similares, por lo que puede deducirse que la interacción con el soporte es independiente de la composición molar del óxido (figura 8).

Tabla 4. Valores de área superficial de las zonas micro y mesoporosa de la arcilla natural y de las arcillas pilaradas.

Áreas (m ² /g)	Arcilla natural	Al-PILC	Ti-PILC
S _{BET}	30,68	189,01	245,64
S _{microp.} (zona microporosa)	-	123,13	3,70
S _{ext} (zona mesoporosa)	30,68	65,88	241,94

Tabla 5. Valores del área superficial de las zonas micro y mesoporosa de los soportes y de los catalizadores.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{microp.} (zona microporosa), (m ² /g)	S _{ext} (zona mesoporosa) (m ² /g)
Al-PILC	189,01	123,13	65,88
Cu-Mn 1:1/Al-PILC	52,29	15,46	36,83
Cu-Mn 2:1/Al-PILC	49,61	15,46	34,15
Fe-Mn 1:1/Al-PILC	120,44	29,51	90,93
Fe-Mn 2:1/Al-PILC	129,53	28,85	100,68
Ti-PILC	245,64	3,70	241,94
Cu-Mn 1:1/Ti-PILC	183,60	-	183,60
Cu-Mn 2:1/Ti-PILC	153,25	-	153,25
Fe-Mn 1:1/Ti-PILC	187,25	1,56	185,69
Fe-Mn 2:1/Ti-PILC	182,11	-	182,11

Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los resultados del análisis XPS se muestran en las tablas 6, 7 y 8. De la tabla 6 se puede deducir que en la muestra Fe-Mn 1:1 preparada por coprecipitación y calcinada a 350 °C por 3 h, la concentración superficial de hierro es muy superior a la teórica. En las muestras restantes dicha relación se aproxima a la unidad, de manera que el método Kolk parece más apropiado para preparar estos óxidos mixtos.

Tabla 6. Comparación de relaciones atómicas en muestras másicas equimolares de Cu-Mn y Fe-Mn.

Muestra	Cu/Mn	Fe/Mn
Cu:Mn 1:1, cal. 350 °C por 3 h	0,69	-
Fe-Mn 1:1, cal. 350 °C por 3 h	-	39
Fe-Mn 1:1, cal. 350 °C por 3 h (método Kolk)	-	1,3
Fe-Mn 1:1, cal. 450 °C por 3 h (método Kolk)	-	1,1

Tabla 7. Comparación de relaciones atómicas de los catalizadores soportados en Al-PILC

Muestra	Al/Si	Fe/Si	Cu/Mn	Fe/Mn
Al-PILC	0,42	0,06	-	-
Cu-Mn 1:1/Al-PILC	0,69	0,06	0,76	-
Fe-Mn 1:1/Al-PILC	0,41	0,13	-	1,00

Tabla 8. Comparación de relaciones atómicas de los catalizadores soportados en Ti PILC

Muestra	Ti/Si	Al/Si	Fe/Si	Cu/Mn	Fe/Mn
Ti-PiLC	0,46	0,42	0,06	-	-
Cu-Mn 1:1/Ti-PILC	0,46	0,81	0,10	1,04	-
Fe-Mn 1:1/Ti-PILC	0,41	0,42	0,16	-	1,59

De la tabla 7, se puede establecer que la relación atómica Al/Si en la superficie de los catalizadores se mantiene igual al del material original al introducir Fe y Mn, mientras que el agregado de Cu produce un enriquecimiento superficial de Al. La relación Fe/Si se duplica con respecto a la observada en la Al-PILC al agregar Fe. Las relaciones metal/Mn son próximas a 1 en los dos casos.

De la tabla 8, como en el caso de las muestras soportadas en Al-PILC, al introducir Fe y Mn, la relación atómica Al/Si en la superficie de los catalizadores se mantiene igual a la del material original, mientras que el agregado de Cu produce un enriquecimiento superficial de Al en este caso más importante. La relación Ti/Si se mantiene constante al incorporar los óxidos (tabla 8). La relación Fe/Si aumenta con respecto a la observada en la Ti-PILC al agregar Fe, pero también se observa un enriquecimiento superficial en Fe al agregar Cu. En estos sólidos, a pesar de partir de la misma concentración superficial de Fe y Mn que en el caso de los Al-PILC, al agregarse los otros metales aumenta la concentración superficial de Fe, y eso lleva a una relación Fe/Mn mayor que la teórica.

Análisis XPS de las muestras soportadas en Al-PILC

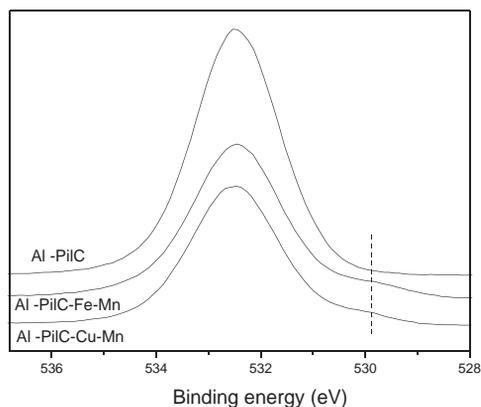


Figura 9. Comparación del espectro O 1s de los catalizadores equimolares soportados en Al-PILC

El espectro del O 1s (figura 9) presenta un único pico a 532,4 eV para la muestra Al-PiIC que se atribuye al oxígeno formando óxidos de Si y Al en la estructura interlamina¹⁵. Por otra parte, en los sólidos con óxidos agregados se observa la aparición de un segundo pico a 529,9 eV, que estaría asociado a la presencia de los óxidos de Fe, Cu y Mn. Los espectros de Al 2p y Si 2p (no mostrados) aparecen a $74,9 \pm 0,1$ eV y $103,0 \pm 0,1$ eV, respectivamente, en todos los sólidos, lo que indica que no hay variación en los entornos químicos de estos elementos al introducir los óxidos.

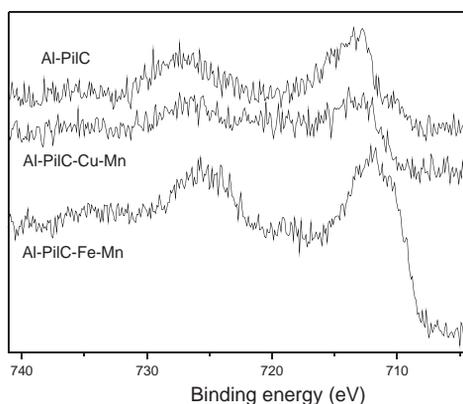


Figura 10. Comparación del espectro Fe 2p de los catalizadores soportados en Al- PILC

Respecto al espectro de Fe 2p (figura 10), el pico correspondiente al Fe 2p_{3/2} a 712,7 eV indica la presencia de trazas de Fe en la muestra Al-PILC. La deconvolución de dicho pico demuestra la presencia de mezcla de óxidos. Este pico es muy similar para el sólido con Cu y Mn. Por el contrario, en el caso de la muestra con FeMn, el pico se desplaza a menores energías de enlace (712,2 eV) y aparece un importante hombro alrededor de 710 eV. Estos resultados podrían estar indicando una menor interacción con la matriz y/o un menor estado de oxidación, con importante presencia de FeO con respecto al hierro que se encontraba ya presente en el soporte, en cuyo caso existirían dos diferentes entornos químicos para el Fe.

La señal del Mn 2p_{3/2} (no mostrado) aparece en las arcillas pilaradas con Al conteniendo Cu-Mn y Fe-Mn a 642,2 y 642,4 eV, respectivamente. Esta energía de enlace corresponde al MnO₂, al igual que la separación entre los picos 3/2-1/2 de 11,7 eV.

La energía de enlace a la que aparece la señal 2p 3/2 del Cu (934,8 eV) en las muestras de Cu-Mn soportadas es mucho mayor que la que aparece descrita en la bibliografía para el óxido de cobre (933,6 eV). Este resultado podría deberse a que en este caso el metal tiene una fuerte interacción con la matriz de Si-Al. Dado que el pico Auger L₃VV aparece a 917,4 eV, el Cu podría estar formando el compuesto Al₂Cu¹⁶ o bien Al₂CuO₄¹⁷. Sin embargo, la magnitud BE observada del Al 2p no se ha modificado. No se han encontrado mayores referencias en las bases de datos sobre estos compuestos de aluminio.

Análisis XPS de las muestras soportadas en Ti-PILC

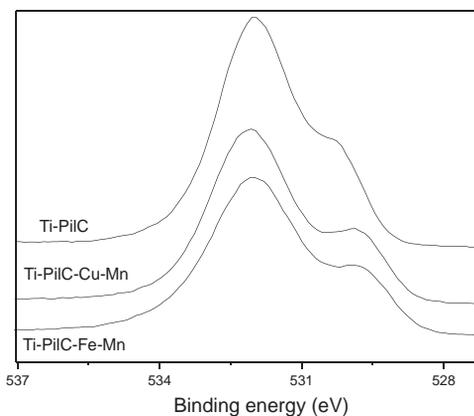


Figura 11. Comparación del espectro O 1s de los catalizadores equimolares soportados en Ti-PILC

La señal O 1s (figura 11) está compuesta por dos picos; el principal a 532,0 eV en el caso del Ti-PILC, y a 532,3 eV en el caso de los otros sólidos. Este pico estaría asociado a la estructura de óxidos Si-Al, mientras que el de menor energía de enlace (530,3 y 529,8 eV) sería el oxígeno enlazado al Ti. El oxígeno asociado a los óxidos correspondientes a los metales agregados aparece a la misma energía de enlace, por lo que queda oculto por el del TiO₂.

El pico del Ti $2p_{3/2}$ en Ti-PILC se encuentra a 459,0 eV, a pesar de que esta energía de enlace es 0,5 eV más alta que la correspondiente al TiO_2 (figura 12). La separación entre los picos correspondientes a los niveles $3/2-1/2$ es de 5,7 eV, lo que indica que se encuentra como óxido. La mayor energía de enlace en el caso de los óxidos soportados podría atribuirse a la interacción con la estructura. Con la presencia de los metales la señal se desplaza levemente hacia menores energías de enlace (458,7 eV). Este hecho, junto con el aumento de la energía de enlace observado para los picos de Al 2p (de 74,8 a 75,4 eV) y de Si 2p (de 102,7 a 103 eV), indica que hay una modificación en la estructura por el agregado de los metales. Estos disminuirían la interacción del Ti con los óxidos de Al y Si, mientras que el aumento de las energías de enlace de estos últimos podría indicar que la interacción de los óxidos metálicos sería con la estructura de Si-Al.

En la figura 13, se observa que el espectro del Fe 2p cambia al agregar hierro pero de distinto modo que en el caso de los sólidos soportados en Al-PILC. En este caso no hay desplazamientos de la banda principal, pero sí aparece un importante hombro a menor energía de enlace (unos 710 eV). También en este caso el hierro agregado tendría una menor interacción con la matriz y/o un menor estado de oxidación con importante presencia de FeO. El Mn en estos sólidos estaría también como MnO_2 y la señal del Cu 2p a 934,7 eV indica que también en la muestra Ti-PILC conteniendo Cu-Mn existe una fuerte interacción entre el cobre y la estructura Si-Al-Ti.

En resumen, los resultados preliminares de caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) indican que la disposición adoptada por los óxidos Cu-Mn en la arcilla ha dado lugar a una fuerte interacción entre el cobre y la estructura Si-Al-Ti. Sin embargo, este no ha sido el caso con el sistema Fe-Mn. La investigación se concentra en determinar la forma química de las especies metálicas que se introducen en la estructura de la arcilla (especialmente del Al). La forma y naturaleza de la deposición es crucial para explicar el comportamiento del óxido mixto sobre la estructura de la arcilla.

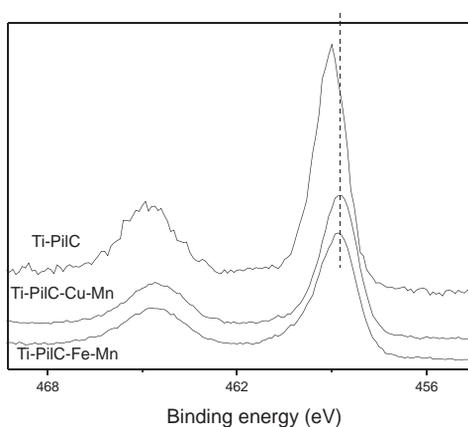


Figura 12. Comparación del espectro Ti 2p de los catalizadores equimolares soportados en Ti-PILC

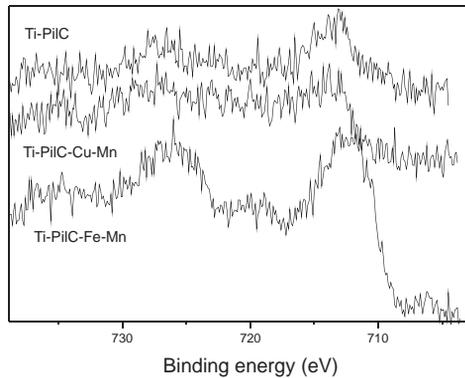


Figura 13. Comparación del espectro Fe 2p de los catalizadores equimolares soportados en Ti-PiIC

Combustión de MEK

Este primer avance muestra que los catalizadores de Fe-Mn son bastante activos para el rango de temperaturas de calcinación de 350 a 450 °C, además, la muestra mixta de Cu-Mn soportada ha mostrado mejor actividad que la de su análoga de Fe-Mn (figura 14).

Respecto al rendimiento a productos intermedios (figura 15), los resultados muestran que los catalizadores de Fe-Mn calcinados a 350 y 450 °C por 3 h se comportan de manera similar. Los productos de oxidación parcial han sido acetaldehído (Acet), metil-vinil-cetona (Mvc) y dicetona (Di). De todos ellos, el acetaldehído es siempre el más abundante.

Comparando las muestras máscas, las muestras de Fe-Mn han sido más activas que las de Cu-Mn. Este comportamiento es explicable atendiendo al mayor valor de la superficie BET del catalizador Fe-Mn 1:1 (tablas 1 y 2). Sin embargo, las muestras equimolares Cu-Mn/Al-PiIC y Cu-Mn/Ti-PiIC han mostrado un mejor comportamiento que sus homólogas de Fe-Mn. En este caso, la superficie BET parece jugar un papel menos importante, ya que si bien las muestras de Fe-Mn soportadas en Al-PiIC y Ti-PiIC poseen mayor área, han presentado menor actividad.

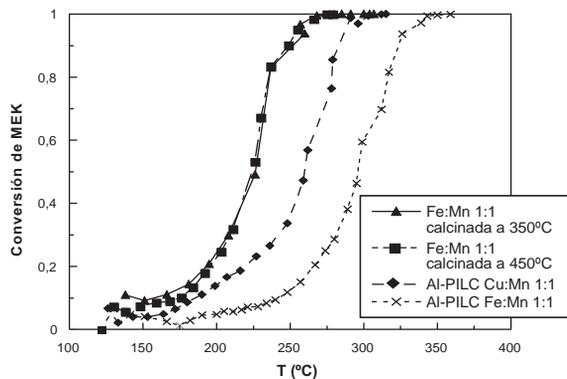


Figura 14. Conversión de MEK empleando catalizadores basados en Cu-Mn y Fe-Mn equimolares máscas y soportados en Al-PiIC

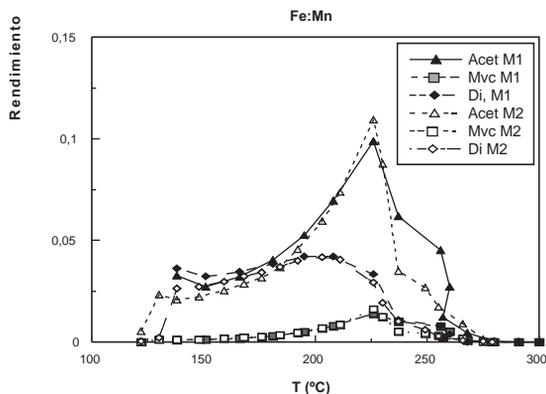


Figura 15. Rendimiento a productos parciales (Acet: acetaldehído, MVC, metilvinil cetona, Di: dicetona) de los catalizadores máxicos Fe-Mn 1:1, calcinados a 350 °C (M1) y 450 °C (M2) por 3 h

Hay que tener en cuenta que al tratarse de un catalizador soportado, la dispersión de la fase activa es fundamental. Sin embargo, para un óxido máxico cabe esperar una relación más directa entre superficie específica y actividad. Como ejemplo se compara la actividad de las muestras soportadas en Al-PILC (figura 16). También en esta figura se muestra que los catalizadores soportados presentaron mejor eficiencia respecto a las PILC's, aunque los soportes de arcillas resultaron ser térmicamente más estables en condiciones de reacción. En ambos casos se observó igual comportamiento respecto a la selectividad a CO_2 . Respecto al rendimiento a productos de oxidación parcial, en el caso de los catalizadores basados en Al-PILC, el patrón de comportamiento es similar al de los óxidos máxicos.

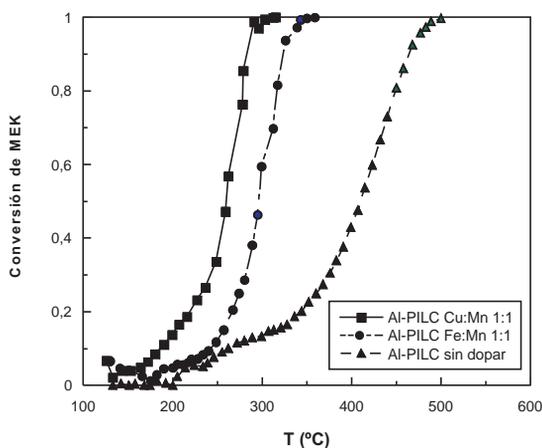


Figura 16. Comparación de actividades de las muestras Cu-Mn y Fe-M equimolares soportadas en Al-PILC con las correspondientes del soporte (sin componente metálico)

Este estudio ha perseguido presentar la aplicación de las arcillas modificadas y su rol en el comportamiento químico de catalizadores basados en óxidos mixtos de Cu-Mn y Fe-Mn. Se ha mostrado que las propiedades texturales y químicas de los catalizadores másicos difieren de los soportados. Queda aún como tarea pendiente en futuros trabajos proponer mecanismos de interacción de la arcilla pilarada con la estructura del óxido mixto y relacionar estos fenómenos con el comportamiento catalítico en términos de actividad y selectividad en la oxidación completa de los COVs.

CONCLUSIONES

- Para el sistema Cu-Mn, el análisis XRD muestra la presencia de picos característicos correspondientes a CuO cuya intensidad aumenta a medida que se incrementa la relación Cu/Mn y la formación de la fase hopcalita. Para el sistema Fe-Mn, los resultados han mostrado la formación de jacobita MnFe_2O_4 y $(\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,017})_2\text{O}_4$. La formación del óxido mixto en ambos sistemas se ha verificado también por el incremento de la superficie específica (S_{BET}) de los óxidos mixtos en diferentes relaciones molares respecto a los valores observados para los correspondientes óxidos simples.
- Del análisis XPS se ha observado que la introducción del sistema equimolar Cu-Mn a la estructura del PILC modifica la relación Al/Si respecto al soporte y este factor se ve afectado por el tipo de metal (Al o Ti) empleado en el proceso de pilaramiento: en un 50 % para el caso del Al-PILC y un 100 % para el caso del Ti-PILC. En el sistema Fe-Mn dicha relación es similar a su valor para el soporte. Además, por la señal del espectro Cu 2p a 934,7 eV en el catalizador Cu-Mn soportado tanto en Al-PILC como en Ti-PILC se infiere que existe una fuerte interacción entre el cobre y la estructura Si-Al-Ti. Por tanto, la interacción del Cu-Mn con la estructura del PILC es mayor y las posiciones ocupadas por el sistema Cu-Mn en las arcillas pilaradas (Al-PILC y Ti-PILC) parecen ser más apropiadas que para el sistema Fe-Mn.
- Los ensayos de actividad en la combustión de MEK muestran distinto comportamiento en los catalizadores másicos y soportados. En los primeros, el catalizador Fe-Mn 1:1 ha sido el mejor, mientras que en los segundos el Cu-Mn 1:1 soportado presenta mayor conversión. Esta característica es consecuencia del modo más eficiente de introducción del Cu-Mn equimolar en la estructura porosa del PILC. Sin embargo, los mecanismos de interacción de la arcilla pilarada con la estructura del óxido mixto se desconocen y queda como tarea pendiente en futuros trabajos.

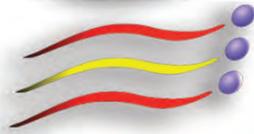
AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al CONCYTEC por el financiamiento otorgado por el proyecto PROCYT (PROYECTO 159-2006-CONCYTEC-OAJ), a la DAI-PUCP (Proyecto DAI-3418), al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por la ayuda concedida al proyecto: “Síntesis y aplicación de catalizadores basados en óxidos de Mn, Cu y Fe y arcillas modificadas en la eliminación de n-hexano y etilmetilcetona”, a la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) por la Beca de movilidad y al Departamento de Química y T.M.A. de la Universidad de Zaragoza por las facilidades otorgadas en la parte experimental de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Doménech X. “Química de la contaminación”. Miraguano S. A. Ediciones, Madrid **1999**, p. 23-84.
2. J. Spivey J., Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, **1987**, 2165-2180.
3. Sharma R. K., Zhou B., Thong S., Chuang K. T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, **1995**, 4310.
4. Horsley J.A., Catalytica Environmental Report E4, Catalytica Studies División, Montain View, CA, **1993**.
5. Larsson P.O., Andersson A., Wallenberg L.R., Swensson B., Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with Supported Cobalt, Iron, and Manganese, *J. Catal.* **163**, **1996**, p. 279.
6. Sun Kou, M.R.; Sandoval, J.; Terrones, C.; *Boletín de la Sociedad Química del Perú*, Vol. LXVI, N° 4, Diciembre **2000**.
7. G. Picasso, A. Quintilla, M. P. Pina, J. Herguido, Kinetic Study of the Combustion of methyl-ethyl ketone over γ -Hematite, *Eng. Chem. J.* **102-2**, **2004**, 107-117.
8. G. Picasso, A. Quintilla, M. P. Pina, J. Herguido J., Total combustion of methyl-ethyl ketone over Fe_2O_3 based catalytic membrane reactors, *Appl. Catal. B: Environ.* **46**, **2003**, 133-143.
9. Morales M.R., Barbero B., Cadús L., *Appl. Catal B: Environ.* **67**, **2006**, 229–236.
10. Kolk B., Albers A., Leith I.R., Howden M.G., *Appl. Catal* **37**, **1988**, 57-74.
11. Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B. *Microporous and Mesoporous Materials* **29**, **1999**, 267-281.
12. Valverde J.L., Lucas A., Dorado F., Sun Kou M.R., Sanchez P., Asencio A., Garrido A., Romero A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, **2003**, 2783-2790.
13. Hutchings G.J., Mirzaei A.A., Joyner R.W., Siddiqui M.R.H., Taylor S.H., *Appl. Catal. A* **166**, **1998**, 143.
14. Ben Rhaïem H., Pons C.H., Tessier D., Proc. Internat. Clay Conf. Denver. Shultz L.G., Van Olphen H., Mumpton F.A. (editores). The Clay Mineral Soc. Bloomington, Indiana, **1985**, 292.
15. Santamaría J., Jiménez A., Lara M., *J. of Solid State Chem.* **120**, **1995**, 381.
16. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.
17. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.

Catálisis del Siglo XXI.
Hacia una Química Sostenible



SICAT 2008

Sociedad Española de Catálisis
y
Universidad de Málaga

Simposio Iberoamericano de Catálisis
Benalmádena-Costa, Málaga. España. Junio de 2008

Simposio Iberoamericano de Catálisis
XXI SICAT 2008
Málaga-España

Primera Edición, 2008

ISBN 978-84-691-4234-9

Edición Comité de Organización

Portada: F. Alemany – Paco Olalla

Organismos y Entidades Colaboradoras

Ministerio de Ciencia y Tecnología
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC
Junta de Andalucía

REPSOL
CEPSA
HALDOR-TOPSOE
EVONIK-DEGUSSA
PID, Eng & Tech.
TECNOVAC
MICROMERITICS-BONSAI TECHNOLOGIES
MAXAM
ABELLÓ-LINDE
IBERFLUID

EXXON-MOBIL
SABIC
ENI
PETROBRAS

Catalizadores basados en óxidos mixtos Fe-Mn máxicos y soportados en Al-PILC y Ti-PILC para la combustión de n-hexano

Gino Picasso^{a*}, Rosario Sun Kou^{b*}, Rosario López^a, Gurutze Arzamendi^c, Luis M. Gandía^c, Gemma Gómez^d, María Pilar Pina^d, Javier Herguido^d,

^a Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima-Perú

^b Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria s/n Cuadra 18. San Miguel, Lima-Perú

^c Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona, España

^d Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y T.M.A., c/Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España

*gpicasso@unizar.es, msun@pucp.edu.pe

Resumen

Se presenta la preparación y caracterización de óxidos mixtos de Fe-Mn máxicos y soportados en arcillas naturales pilaradas con Al (Al-PILC) o Ti (Ti-PILC), para su aplicación como catalizadores en combustión de n-hexano a concentraciones de ppmV. Las muestras máxicas se han sintetizado mediante coprecipitación a pH controlado según tres métodos distintos. La diferencia entre ellos reside en el tipo y concentración de agente precipitante (NH₄OH o Na₂CO₃) y la temperatura de adición del mismo. Independiente del método, los óxidos mixtos presentan una mayor área superficial y un mejor comportamiento catalítico que los óxidos individuales. Los materiales preparados mediante adición a temperatura controlada de NH₄OH sobre una disolución mixta de nitratos seguida de secado y calcinación son los que mejor comportamiento catalítico han mostrado. Con ninguna de las muestras preparadas se ha detectado la presencia de CO como producto de combustión incompleta. El protocolo de calcinación que incluye una etapa inicial de calentamiento a 170 °C por 5 h ha permitido mejorar la actividad catalítica en aquellos sólidos calcinados a temperaturas inferiores a 500°C.

Paralelamente, estos materiales se han soportado sobre arcillas naturales pilaradas con Al (Al-PILC) y Ti (Ti-PILC) mediante impregnación húmeda de las mismas para obtener unas cargas de cada metal inferiores al 7% wt. En particular, se ha estudiado como soporte la arcilla pilarada sin calcinar (método A) y previamente calcinada (método B). Para ayudar a la interpretación de resultados, también se ha analizado la mezcla física de la arcilla y el óxido mixto (método C), ambos previamente calcinados. Se ha comprobado que la arcilla pilarada es térmicamente estable hasta 350 °C. La actividad catalítica de las arcillas modificadas según los tres métodos es muy similar e inferior a la mostrada por los catalizadores máxicos bajo comparable velocidad espacial definida por gramo de sólido; sin embargo, su comportamiento catalítico es notablemente superior al mostrado por la arcilla sin modificar.

Palabras clave: combustión de n-hexano; óxidos mixtos de Fe-Mn; Al-PILC; Ti-PILC

Antecedentes

La eliminación total de compuestos orgánicos volátiles (COV's) como el n-hexano sin generación de subproductos o intermedios de reacción requiere de tecnologías altamente eficaces que garanticen su remoción a la menor temperatura posible con el subsiguiente ahorro

energético [1]. La combustión catalítica es una alternativa eficiente para el tratamiento de COV's respecto a la incineración térmica debido fundamentalmente a las menores temperaturas de operación [2].

Los catalizadores basados en óxidos de Fe-Mn han encontrado aplicación en la hidrogenación de monóxido de carbono [3], donde el papel de las variables de preparación (calcínación y reducción) de las muestras ha sido crucial. En estos casos ha sido necesaria la formación del óxido mixto, como resultado de una fuerte interacción metálica del Fe con el Mn, para revelar las propiedades catalíticas [4]. Este tipo de catalizadores ha mostrado supresión de la formación de metano y alta selectividad en la producción de alquenos de cadena corta mediante síntesis de Fischer-Tropsch [5]; jugando un rol importante las propiedades estructurales del sistema mixto, fuertemente influenciado por las condiciones de preparación de los precursores catalíticos [6].

En lo concerniente a combustión de COV's, el sistema mixto Fe-Mn ha sido poco estudiado, a diferencia de los óxidos individuales [7-9]. Sin embargo, la interacción sinérgica reportada en algunos artículos [4-6] ha motivado el interés de este tipo de materiales como catalizadores de combustión. En trabajos anteriores se ha explorado la aplicación de catalizadores basados en α -Fe₂O₃, Mn_xO_y, CeO₂, Ce-Zr y Ce-Mn [7-9]. En particular, el sistema Ce-Mn equimolar calcinado a 350 °C por 3 h ha constituido la composición metálica óptima en combustión de n-hexano [9]. Sobre esta premisa ha sido realizado un estudio preliminar de catalizadores basados en óxidos mixtos de Cu-Mn y Fe-Mn másicos y soportados en arcillas pilaradas con Al (Al-PILC) y Ti (Ti-PILC) en combustión de etilmetilcetona [10].

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un método de preparación de óxidos mixtos de Fe-Mn másicos y soportados sobre arcillas naturales pilaradas con el propósito de obtener catalizadores de combustión de COV's de bajo coste, termoestables, activos y selectivos a productos de combustión total. Para ello se presenta un estudio de la influencia de las variables de preparación sobre las propiedades texturales y estructurales y se relacionan éstas con el comportamiento catalítico observado.

Experimental

Básicamente, el método de preparación utilizado para los óxidos mixtos sin soportar ha sido el de coprecipitación a pH controlado de una disolución mixta de nitratos (0.25 M en cada metal) aplicando 3 variantes. La primera variante (método 1 ó estándar) consiste en la adición gradual (0,5 ml/min) de solución amoniacal (28-30% wt) a la mezcla precursora equimolar en ambos metales a temperatura ambiente [6], seguida de secado a 100°C durante 24 h y calcínación en aire a 350 °C o 450 °C por 3 h empleando rampas de calentamiento de 2°C/min.

La segunda variante (método 2 ó Kolk [5]) es similar al estándar, sin embargo, la adición del agente precipitante (solución amoniacal al 15% wt) se realiza a 70°C seguida de secado a 100°C durante 24 h y calcinación en aire a 350 °C o 450 °C por 3 h empleando rampas de calentamiento de 1°C/min. La tercera variante (método 3 ó Cadús [11]) se diferencia de las anteriores por el uso del carbonato de sodio como agente precipitante (8% wt) fijando diferentes tiempos de envejecimiento (4, 18 o 24 h) previo al secado y con tratamientos térmicos análogos al método 1 ó estándar. El análisis ICP de las muestras mixtas preparadas por el método 2 y 3 indica una relación equimolar Fe:Mn.

El método de preparación de las arcillas pilaradas con Al y Ti (Al-PILC y Ti-PILC) a partir de una arcilla montmorillonita sódica ha sido descrito en un trabajo previo [10]. La introducción del sistema mixto de Fe-Mn (como fase activa) en la estructura de la arcilla pilarada se ha realizado mediante dos métodos. El método A consistió en la impregnación a humedad incipiente de las arcillas intercaladas sin calcinar con disoluciones de concentración apropiada de nitratos metálicos. Finalmente la mezcla obtenida se calcinó de acuerdo a la siguiente secuencia: 100°C por 0,5 h + 200 °C por 0,5 h + 300 °C por 2 h, en todos los casos se trabajó con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. El contenido en peso nominal de cada metal fue de 7%. En el método B se realiza la impregnación con la solución equimolar de Fe-Mn durante 18h en un baño a 60°C de la arcilla calcinada, previamente calentada a 80 °C en un rotavapor durante media hora. Posteriormente se eliminó el solvente mediante calentamiento en vacío. El material resultante se volvió a calcinar en unos casos a 100°C por 0,5 h + 200 °C por 0,5 h + 300 °C por 2 h y en otros a 170 °C por 5 h + 350 °C por 3 h. El contenido metálico nominal fue de 3,5% en peso respecto de cada metal. Para ayudar a interpretar los resultados, también se prepararon muestras a partir de una mezcla física del sistema mixto Fe-Mn y la arcilla pilarada (denominado método C), ambos calcinados previamente de forma separada según el tratamiento ya descrito. En este caso, el contenido metálico nominal fue de 3,7% en peso respecto de cada metal, confirmándose la equimolaridad por análisis ICP.

Los catalizadores mássicos y soportados han sido caracterizados fisico-químicamente mediante análisis ICP, isotermas de adsorción de N₂, XRD, TGA y FTIR con el objeto de estudiar la influencia de las propiedades superficiales, estructurales sobre la actividad en combustión de n-hexano. El análisis de composición de los sólidos se ha realizado mediante Espectroscopia de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Los equipos empleados para hacer realizar las isotermas de adsorción han sido: Pulse Chemisorb 2700 y ASAP 2000 de Micromeritics, desgasificando previamente las muestras a vacío durante toda la noche a 200 °C. Los espectros de difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidos en un difractómetro de la marca Rigaku/Max System. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio y monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación CuK α del ánodo de cobre

($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Se ha trabajado con ángulos de barrido entre 3 y 100° a una velocidad de $0,04^\circ/\text{s}$. En este trabajo, los análisis FTIR se utilizaron principalmente para el estudio del enlace oxígeno-metal en los óxidos individuales y mixtos y se realizaron en un equipo de espectroscopia FTIR-Diffuse Reflectance DRS 8000. Para efectuar dichos análisis se pesaron $0,005 \text{ g}$ de cada muestra y se diluyeron con KBr hasta un $1\% \text{ wt}$.

Los ensayos de reacción se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo (9 mm de diámetro interno y 460 mm de longitud) introducido en un horno eléctrico que opera a presión atmosférica empleando condiciones de reacción que garantizan ausencia de control difusional externo. Para evitar la formación de puntos calientes, el catalizador molido y tamizado a $160\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$ es mezclado con cuarzo en una proporción 1:2. La medición de la actividad de los catalizadores (conversión calculada a partir de la concentración de n-hexano) fue realizada mediante el estudio de las curvas de ignición en condiciones de referencia: concentración inicial de n-hexano de 2000 ppmV y una velocidad espacial másica (WHSV), definida por gramo de sólido, de 80 h^{-1} . El sistema experimental utilizado para la alimentación así como el método de análisis ha sido descrito en trabajos previos [7, 8].

Resultados y Discusión

Muestras másicas

Los valores de la superficie BET (no mostrados) de las muestras mixtas másicas preparadas por el método 1 ó estándar son más altas que las correspondientes a los óxidos simples, pero es todavía más alta cuando se incorpora una etapa inicial de 170°C por 5 h (temperatura de descomposición de nitratos) en la calcinación. La Tabla 1 recoge la superficie BET de los óxidos mixtos preparados por el método 2 ó Kolk. En ella se observa el aumento de la misma con respecto a los óxidos simples independiente de la temperatura de calcinación utilizada. Es remarcable en el método 2 que las magnitudes de superficie de las muestras mixtas superan en 3 a 4 veces los valores de superficie de los óxidos simples.

Tabla 1. Superficie BET de las muestras másicas de Fe-Mn preparadas por el método 2 ó Kolk.

Muestra*	Temperatura Calcinción	S _{BET} (m ² /g cat)
Fe350	350°C x 3h	32,7
Mn350	350°C x 3h	42,6
FeMn120	Seco (120°C)	177,2
FeMn350	350°C x 3h	147,9
FeMn450	450°C x 3h	132,9
FeMn550	550°C x 3h	88,1
FeMn350a	170°C x 5h + 350°C x 3h	170,1
FeMn450a	170°C x 5h + 450°C x 3h	163,8
FeMn550a	170°C x 5h + 550°C x 3h	40,2

* Los óxidos se nombran por los símbolos de los elementos constituyentes seguido de la temperatura de calcinación (durante 3 h). El sufijo "a" en las muestras mixtas indica una etapa inicial de calcinación de 170 °C por 5 h.

A temperaturas inferiores a 550°C la cristalinidad de las muestras no es muy elevada (ver figura 1). El óxido simple Mn_xO_y calcinado a 350 °C por 3 h muestra las difracciones características del óxido Mn₃O₄ (JCDS 24-0734). Las muestras de óxido de hierro puro y óxido mixto calcinado a 550°C presentan las difracciones características de α-hematita (JCDS 33-0664). En la formulación mixta también se detecta la presencia de FeMnO₃ (JCDS 76-0076).

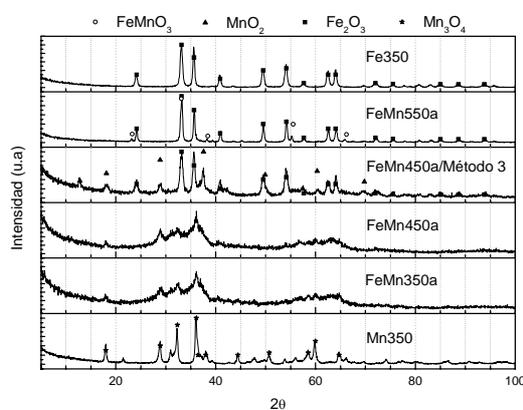


Figura 1. XRD de algunos de los catalizadores másicos preparados.

Los catalizadores preparados por el método 3 ó Cadus respecto a la temperatura de calcinación siguen la misma tendencia que con el método 2, y el tiempo de envejecimiento usado en su preparación parece no afectar sustancialmente el área de contacto obtenida. En el método Cadús, la cristalinidad de las muestras mixtas calcinadas a 350 °C ó 450°C es superior a la mostrada en el método 2 (ver figura 1), encontrándose difracciones características de α-hematita y MnO₂ (JCDS 44-0141).

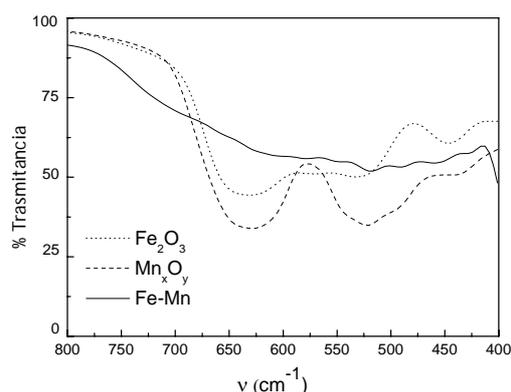


Figura 2. FTIR de los catalizadores máxicos preparados por el método 1 calcinados a 350 °C/3h.

El análisis FTIR de la muestra mixta preparada por el método 1 ó estándar y calcinada a 350 °C por 3 h se muestra comparativamente con los correspondientes a los óxidos puros en la Figura 2. Las señales más características del óxido de Fe y óxido de Mn a 630 cm^{-1} en el Fe-Mn desaparecen formando señales débiles a 608 y 606 cm^{-1} . La banda del Fe a 446 cm^{-1} se convierte en señales de baja intensidad (hombros) a 455 cm^{-1} y 424 cm^{-1} . Estos resultados estarían indicando la ausencia de óxidos puros segregados.

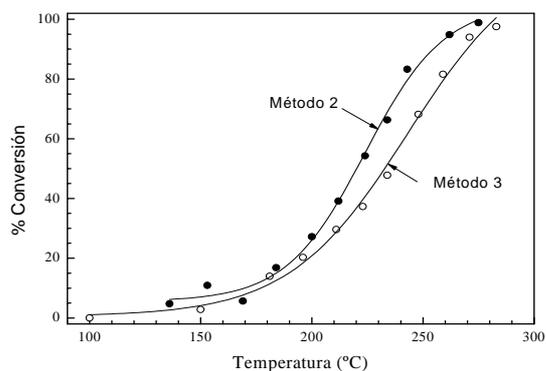


Figura 3. Actividad catalítica del sistema Fe-Mn calcinado a 170°C/5h; 450°C/3h.

Las muestras preparadas según el método 2 ó Kolk son las que mejor comportamiento catalítico mostraron (ver Figura 3). Por ello, y con el objeto de analizar su estabilidad, en la tabla 2 se recopilan las temperaturas del 50% y 95% de conversión de n-hexano, para dos experimentos de combustión realizados en días consecutivos, con muestras preparadas por este método. El tratamiento a 170 °C por 5 h previo a la calcinación a temperaturas menores o iguales a 450 °C reduce las temperaturas de light-off debido al aumento de la superficie específica. Los óxidos simples en general para todos los métodos son menos activos que los óxidos mixtos. Todas las muestras simples y mixtas experimentan un ligero aumento de las temperaturas de autoignición, más acusado en las muestras calcinadas a baja temperatura, tras

mantenerlas 24 h en condiciones de reacción. La actividad de los catalizadores calcinados a 450 °C resultó ser la más elevada.

Tabla 2. Temperaturas $T_{50\%}$ y $T_{95\%}$ en combustión de n-hexano para muestras del método 2.

Muestra	$T_{50\%}$ (°C) fresco	$T_{95\%}$ (°C) fresco	$T_{50\%}$ (°C) 24h	$T_{95\%}$ (°C) 24h
Fe350	310	364	327	378
Mn350	270	323	283	333
FeMn350	235	296	234	300
FeMn450	224	258	224	267
FeMn550	233	256	229	259
FeMn350a	219	281	232	291
FeMn450a	220	262	229	261
FeMn550a	243	272	244	270

Muestras soportadas

La tabla 3 recoge los valores de superficie específica atribuible a micro y mesoporos de las muestras soportadas preparadas. Los análisis de las arcillas soporte calcinadas se incluyen para ayudar a discutir los resultados. Se observa cómo el proceso de pilaramiento de la arcilla natural permite abrir la estructura aumentando el área superficial de 6 a 8 veces, destacando la alta contribución de la superficie mesoporosa sobre la total en la muestra Ti-PILC (98,5% de la superficie total).

Tabla 3. Superficie BET de las muestras soportadas en arcillas preparadas en este trabajo.

Muestra	*Método	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	S_{meso}/S_{micro}
PILC	--	31	--	--	--
Al-PILC/300°C	--	189	123	66	0.5
Fe-Mn/Al-PILC/300°	A	120	29	91	3.1
Fe-Mn/Al-PILC/300°	B	120	40	80	2.0
Fe-Mn/Al-PILC/170°+350°	B	98	12	86	7.2
Ti-PILC/300°	--	246	4	242	60
Fe-Mn/Ti-PILC/300°	A	188	2	186	93

*método de impregnación utilizado

Con la incorporación del óxido mixto en las arcillas pilaradas con Al que no han sido previamente calcinadas (método A), la superficie específica total disminuye en torno al 35% y la relación S_{meso}/S_{micro} se incrementa 6 veces como consecuencia de la generación de una nueva

estructura porosa influenciada por la carga metálica introducida (7% wt de cada metal). Cuando este mismo soporte es calcinado de forma previa a la activación (método B), la incorporación de un 3.5% wt de cada metal y el tratamiento térmico más severo al que es sometida la muestra provoca una pérdida de superficie específica similar y la relación $S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$ se incrementa en 4 veces debido principalmente al bloqueo de microporos por el material catalítico introducido. En la tabla 4 también se observa cómo al aumentar la temperatura de calcinación (Fe-Mn/Al-PILC/300° vs. Fe-Mn/Al-PILC/170°+350°), el área superficial disminuye debido a la pérdida de superficie microporosa. A la vista de estos resultados, se puede concluir que es necesario mejorar el método de activación de las arcillas para que la carga metálica se localice preferencialmente en la superficie mesoporosa del soporte y de esta forma facilitar y mejorar el contacto gas-sólido en la reacción de combustión.

A diferencia de las anteriores, las muestras soportadas en la arcilla Ti-PILC presentan una mayor superficie específica, principalmente mesoporosa, que disminuye en torno al 25% al activarlas por el método A. Estos valores estarían indicando la viabilidad de la arcilla Ti-PILC como soporte para preparar catalizadores de combustión.

Al comparar el efecto de la composición del tipo de pilar en los difractogramas XRD (figura 4) se observa cómo ambos muestran los picos característicos de la montmorillonita, como es de esperar, pero el AlPILC contiene además cristobalita, mientras que en el Ti se ven las difracciones características de la moscovita coincidiendo en general con los datos reportados en la literatura para las arcillas pilaradas con titanio [12, 13] y aluminio [14]. Tanto con el dopaje tipo A en Al- PILC y Ti-PILC, como el tipo B (i.e. Fe-Mn/Al-PILC/170°+350°) en el que la muestra es sometida a un tratamiento térmico más severo); la estructura de la arcilla pilarada se preserva, tal y como se observa al comparar los difractogramas XRD de las arcillas con y sin carga metálica.

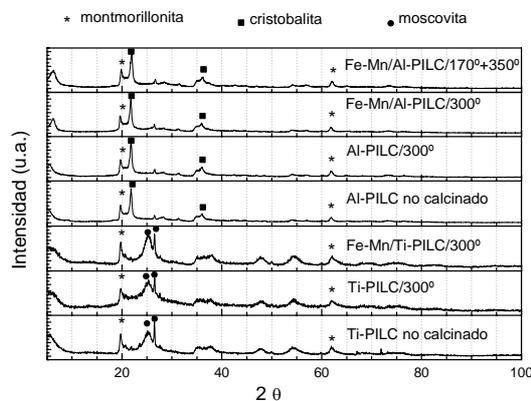


Figura 4. XRD de algunas de las muestras soportadas preparadas.

Las temperaturas de light-off y de 95% de conversión de n-hexano para las muestras soportadas por los métodos A y C se muestran en la tabla 4. Independientemente del método utilizado los valores obtenidos son muy similares, indicando que el método A no aporta ninguna ventaja con respecto a una pura mezcla física de los materiales de partida. Además, para esta variante, la muestra soportada en Ti-PILC, a diferencia de lo esperado dado su mayor superficie específica mesoporosa, no presenta una mejora sustancial en la actividad catalítica con respecto a la homóloga Al-PILC, indicativo de que la carga metálica participando en la reacción es mínima.

Tabla 4. Temperaturas $T_{50\%}$ y $T_{95\%}$ para muestras soportadas (Métodos A y C)

	Fe-Mn/Al-PILC Método A		Fe-Mn/Ti-PILC Método A		Fe-Mn/Al-PILC Método C		Fe-Mn/Ti-PILC Método C	
	fresco	24h	fresco	24h	fresco	24h	fresco	24h
$T_{50\%}$ (°C)	299	313	296	303	310	315	300	300
$T_{95\%}$ (°C)	387	394	383	392	373	381	410	416
*Desactivación a $T_{50\%}$	40%		15%		35-40%		13%	

* Referida al valor de conversión a la que se llega tras 24 h a $T_{50\%}$ estimada en la primera curva de light-off.

En el estudio del método de preparación B se analizaron las muestras soportadas en Al-PILC considerando su mayor estabilidad térmica (ver tabla 4). Además, considerando los buenos resultados obtenidos con las muestras máscas calcinadas a 170 °C por 5 h + 350 °C por 3 h, se llevaron a cabo ensayos de combustión con muestras soportadas calcinadas según este protocolo (i.e. Fe-Mn/Al-PILC/170°C+350°C) y se compararon con las muestras calcinadas de la misma forma que la arcilla soporte (i.e. Fe-Mn/Al-PILC/300°C). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5, en la que también se ha incluido la curva de light-off del soporte (i.e. Al-PILC/300°) y del catalizador sin soportar (i.e. FeMn350a). Se observa que la muestra calcinada a 170 °C por 5 h + 350 °C por 3 h es más activa que su homóloga a 300 °C por 2 h, de manera similar a lo que ocurre con las muestras máscas. Si se comparan las temperaturas de 95% de conversión con las de las muestras preparadas por los métodos A y C se puede observar que el método B conduce a muestras ligeramente más activas, las diferencias pueden llegar a ser de 25°C tras 24 horas de reacción.

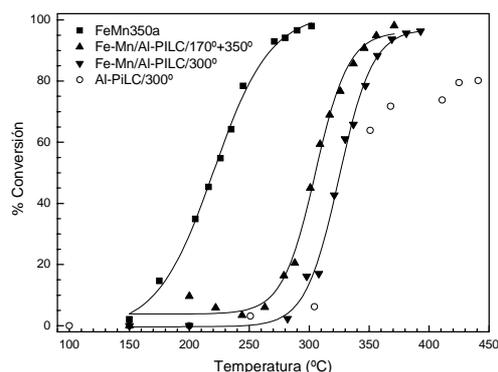


Figura 5. Actividad catalítica de las muestras soportadas de Fe-Mn/Al-PILC preparadas por el método B.

En la figura 5 se aprecia la diferencia en la actividad entre un óxido mixto puro y los soportados en arcillas pilaradas. El catalizador másico mixto es cuantitativamente mejor que su contraparte soportado, a igualdad de velocidad espacial másica (definida por gramo total de sólido), debido fundamentalmente a la reducida actividad de la arcilla soporte ($T_{75\%}=412^{\circ}\text{C}$), las bajas cargas metálicas incorporadas (3.5%wt de cada metal) y la disposición de éstas. Obtener una carga metálica adecuada para impregnar en la estructura porosa de la arcilla que asegure una buena disposición de la fase activa es todavía un reto por resolver en el trabajo futuro.

Conclusiones

En este trabajo se han preparado óxidos mixtos másicos de Fe-Mn por coprecipitación a pH controlado de una disolución mixta de nitratos utilizando distintos tipos de agente precipitante y modificando la temperatura de trabajo. Independiente del método de preparación, los óxidos mixtos respecto a los óxidos individuales aumentan el área superficial, mostrando en general mejor comportamiento catalítico. De las variantes estudiadas, los catalizadores preparados mediante adición de NH_4OH a 70°C hasta $\text{pH } 8 \pm 0,2$ y calcinados a 170°C por 5 h y 450°C por tres horas son los más activos en combustión catalítica de n-hexano ($T_{95\%}=261^{\circ}\text{C}$ para 2000 ppmV y 80 h^{-1} de WHSV).

Respecto a las muestras soportadas, se han preparado catalizadores mediante impregnación húmeda de la fase activa por 2 métodos cuya diferencia radica en el volumen de la disolución precursora utilizada y en el tratamiento térmico utilizado. Al comparar los XRD de las arcillas dopadas con los de las arcillas pilaradas soporte no se ha observado diferencias, por lo que los métodos de impregnación utilizados preservan la estructura de la arcilla pilarada.

En líneas generales, la actividad catalítica de las arcillas Al-PILC modificadas obtenidas por los tres métodos ha resultado similar, siendo ligeramente superior para las arcillas

preparadas por el método B. En esta muestra, las medidas de superficie específica revelan un aumento, con respecto a la arcilla soporte de partida, de la relación $S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$ de 4 veces debido al bloqueo de microporos por el material catalítico introducido (un 3.5% wt de cada metal) y el tratamiento térmico más severo al que es sometida. A la vista de estos resultados, se puede concluir que es necesario mejorar el método de activación de las arcillas para que la carga metálica se localice preferencialmente en la superficie mesoporosa del soporte y de esta forma facilitar y mejorar el contacto gas-sólido en la reacción de combustión. Por otra parte, las propiedades texturales de la arcilla Ti-PILC (i.e. elevada superficie específica principalmente mesoporosa) estarían indicando la viabilidad de este material como soporte de catalizadores de combustión.

Aunque las muestras soportadas han presentado menor actividad que sus homólogos máxicos a igualdad de velocidad espacial (definida por gramo de sólido), su comportamiento catalítico es notablemente superior al mostrado por la arcilla sin modificar.

Referencias

- [1] J. J. Spivey J. J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165-2180.
- [2] Mazzarino I., Barresi A.A., *Catal. Today* 17 (1993), 335-348.
- [3] I. R. Leith. M.G. Howden, *Appl. Catal.* 37, (1988), 75-92.
- [4] J. Barrault, C. Renard, L. T. Yu, J. Gal, *Proc. Int. Congr. Catal.* 8th, 2, (1984), 101.
- [5] B. Kolk, A. Albers, I. R. Leith. M.G. Howden, *Appl. Catal.* 37, (1988), 57- 74.
- [6] G. C. Maiti, R. Malessa, M. Baerns, *Appl. Catal.* 5, (1983), 151-170.
- [7] G. Picasso, A. Quintilla, M. P. Pina, J. Herguido, J., *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 133-143.
- [8] G. Picasso, A. Quintilla, M. P. Pina, J. Herguido, *Eng. Chem. J.* 102-2 (2004), 107-117.
- [9] G. Picasso, M. Gutiérrez, M.P. Pina, J. Herguido *Eng. Chem. J.* 126 (2007), 119-130.
- [10] G. Picasso, M. R. Sun Kou, M. P. Pina, J. Herguido, *Rev Soc Quím Perú*, V. 73 N° 2, (2007), 66-84.
- [11] L. E. Cadús, B. P. Barbero B.P., M. R. Morales, *Appl. Catal. B: Environ.* 174 (2007) 1-10.
- [12] J. L. Valverde, A. de Lucas A., P. Sánchez, F., F. Dorado F., A. Romero, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 43-56.
- [13] N. N. Binitha, S. Sugunan S., *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 82-89.
- [14] S. Arrellano S., T. Gallardo T., G. G. Osorio, *J. Mexican Chem Soc*, 44, (2003), 204-208.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la AECI (Proyecto A/6412/06), al CONCYTEC (Proyecto PROCYT 159-2006), a la DAI – PUCP (Proyecto DAI-3418) y al Instituto de Investigación – Facultad de Ciencias de la UNI (Proyecto - 2007) por la ayuda financiera concedida.

ANEXO 2

CONDICIONES DE APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de un catalizador, busca conocer sus propiedades morfológicas, texturales, y su composición.

Las técnicas convencionales de análisis más utilizadas para la caracterización fisicoquímica de materiales catalíticos son la difracción de rayos X, la reducción a temperatura programada, el análisis termogravimétrico y la adsorción física de gases. Debido a las limitaciones inherentes en cada uno de estos métodos, se hace necesario el uso de las técnicas en conjunto, para obtener una buena caracterización tanto cualitativa como cuantitativa de la muestra.

A2.1 Adsorción – Desorción de N₂ (Superficie BET)

Para determinar algunas propiedades de la textura de los materiales porosos se emplea la técnica de adsorción/desorción de N₂ a temperatura constante. Mediante esta técnica se obtiene una isoterma cuyo tratamiento matemático sirve para determinar diferentes parámetros estructurales, como la superficie específica, volumen de poros, diámetro de poro medio, etc. Para ello, se hace pasar una corriente de gas, en este caso N₂, a través de una muestra de sólido previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77 K a una atmósfera).

La técnica que se ha utilizado para la determinación de la superficie específica se basa en la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (conocida como superficie B.E.T., S_{BET}).

El equipo es un dinámico Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. Los gases utilizados en el análisis son N₂ y He, ambos con 99,99% de pureza. El procedimiento seguido en todas las muestras comienza con un pretratamiento de desgasificación a 200 °C por 12 h y con un vacío residual de 10⁻³ torr. Este tratamiento tiene como objeto eliminar sustancias adsorbidas en la superficie del sólido (generalmente agua), que interferirían en la adsorción del gas de análisis (N₂) en el caso de permanecer en la muestra. Las isotermas de absorción se obtienen de la representación del volumen del gas adsorbido (por cm³ STP/g de catalizador) frente a la presión relativa de N₂ (P/P₀).

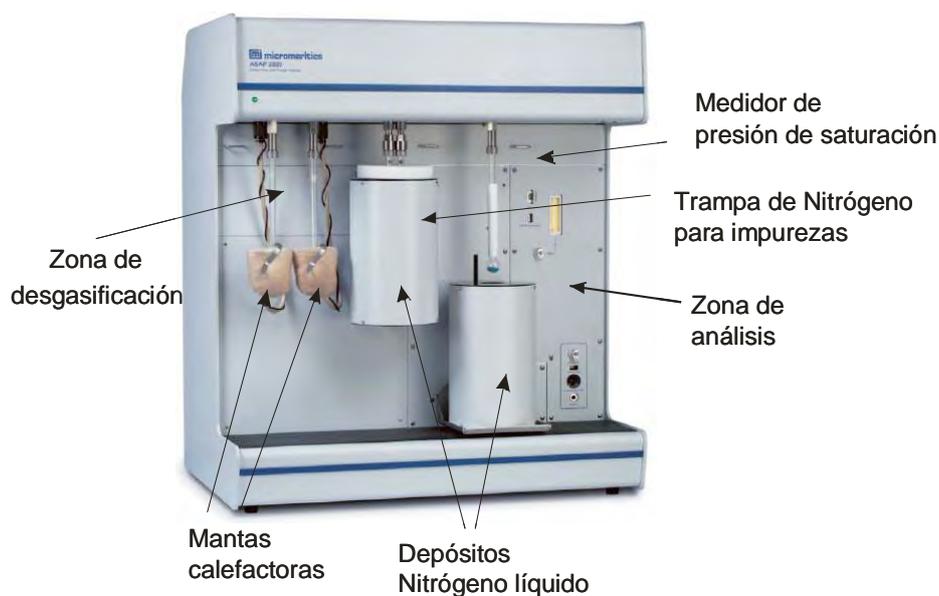


Figura A2.1. Sistema experimental de medidas de tamaño de área superficial, ASAP 2020.

A2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante termogravimetría se pueden medir las variaciones de peso de una muestra mientras es sometida a una rampa de calentamiento controlado en una atmósfera determinada. Los cambios de peso están directamente relacionados a la pérdida de humedad, eliminación de impurezas, cambio de estados de oxidación o descomposición térmica del material.

Estas medidas se han llevado a cabo mediante un equipo de la marca Mettler Toledo TGA/DTA 851e SF/1100 °C (TGA, “Thermogravimetric Analyzer”; DTA, “Difference Thermal Analysis”), con una disposición de temperatura máxima de 1100 °C, precisión de $\pm 0,25$ °C y sensibilidad de 1 μg , el cual fue calibrado con indio y aluminio puros. Los experimentos se realizaron para un aumento lineal de temperaturas de 25 a 550 °C utilizando 0,010 g de catalizador en atmósfera de aire y en inerte utilizando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Los termogramas obtenidos de cada cambio El análisis de las muestras (30-50 mg) fue realizado sobre un crisol de alúmina en atmósfera de aire empleando un rampa de calentamiento de 2 °C/min. Esta técnica se ha utilizado fundamentalmente para establecer la temperatura óptima de calcinación para los catalizadores secos.

A2.3 Difracción de Rayos X (XDR)

La difracción de rayos X es una técnica muy flexible que tiene amplia aplicación para la caracterización de materiales cristalinos. Permite obtener información acerca de la estructura cristalina, orientación cristalográfica, tamaño de los cristales y fases presentes mediante comparación con patrones cristalográficos (JCDs data base).

Los espectros de difracción se han obtenido en un difractómetro con un generador de rayos X de ánodo rotatorio con unidad de bajo voltaje RU 300, provisto de un goniómetro de la marca Rigaku/Max System. La detección de los fotones incidentes y transmitidos se realiza mediante una cámara de ionización y un detector de estado sólido. Se ha utilizado un monocromador de grafito, a fin de seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), y se ha trabajado con un ángulo de barrido (2θ) entre 5-100°, a una velocidad de 0,04 °/s, valores suficientes para abarcar todos los picos importantes característicos de las muestras sintetizadas.

El Servicio de Difracción de Rayos X, englobado en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, se encarga de las medidas y del correcto funcionamiento y mantenimiento del equipo.

A2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Las experiencias de reducción a temperatura programada se realizaron en un reactor de cuarzo con 200 mg de material bajo un flujo de 10 mL/min de Ar al 5 % en H_2 y a una velocidad de calentamiento hasta la temperatura de 800 °C de 5 °C/min. 10 mL (STP)/min hasta 100 °C durante 2 h. Este análisis se realizó en los catalizadores másicos, tanto en los óxidos simples como en los mixtos, con la finalidad de evaluar las modificaciones de las propiedades redox en los sistemas mixtos.

El sistema de reducción a temperatura programada utilizado consta de un reactor de cuarzo de 0,8 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud, donde se aloja el termopar de control (tipo K); un horno cuadrangular de bisagra suministrado por la casa comercial TELSA y construido para alcanzar una temperatura máxima de 900 °C a una potencia máxima de 1000 W; una unidad de control de temperatura fabricada por la marca RCK

Instrument Inc., modelo REX-P9; una unidad de control y medida de flujo de gases; una celda de conductividad térmica (GOW MAC Instrument Co. modelo 10-454-2) y un sistema de purificación de los gases de entrada y salida del reactor. Los gases de reacción y dilución utilizados se hacen pasar a través de lechos de silica/gel y zeolita A para captar agua.

La señal del detector se lleva al ordenador, el software utilizado es un paquete de LABWINDOWS capaz de tomar datos cada segundo, con un promedio máximo de 99 medidas, leyendo y registrando simultáneamente la señal del detector, la temperatura y el tiempo.

A2.5 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite estudiar los grupos funcionales y las energías de enlace de cualquier compuesto químico. En este trabajo se utilizó principalmente para el estudio del enlace químico de diferentes cationes metálicos, y la formación del enlace químico existente entre los óxidos mixtos y las arcillas pilaradas con aluminio y titanio empleadas como soporte. Los ensayos se realizaron mediante el empleo de un equipo de espectroscopía FTIR-Diffuse Reflectance DRS 8000, en donde las señales obtenidas fueron en Reflectancia Difusa para sólidos y posteriormente se corrigieron los valores a Transmitancia mediante el empleo del programa matemático KubelkaMun KM. Para efectuar los análisis se pesaron 0,005 g de cada muestra y se mezclaron con una disolución al 1% con KBr, luego la mezcla fue colocada cuidadosamente en el porta muestra para su posterior lectura.

A2.6 Espectroscopía de Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP)

Para la determinación de la composición de la arcilla y de los óxidos mixtos, se ha utilizado la técnica de la Espectroscopía de Emisión Atómica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP, “Inductively Coupled Plasma Spectrometry”). Este análisis permite la determinación de elementos alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición a niveles de ppm en todo tipo de muestras, previa disolución de las mismas. El equipo utilizado es un Perkin Elmer modelo 3100.

ANEXO 3

Normativa medioambiental vigente

A3.1 Normativa medioambiental vigente en el Perú

Aprueban la Propuesta Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (ECA) para Aire para Compuestos Orgánicos Volátiles, Hidrocarburos Totales y Material Particulado con diámetro menor a 2.5 micras

RESOLUCION PRESIDENCIAL Nº 038-2008-CONAM-PCD

Lima, 28 de enero de 2008.

CONSIDERANDO:

Que, el Consejo Nacional del Ambiente -CONAM es la Autoridad Ambiental Nacional según Ley Nº 26410, Ley de creación del CONAM; la Ley Nº 28245, Ley Marco del Sistema Nacional de Gestión Ambiental; la Ley Nº 28611, Ley General del Ambiente y normas reglamentarias;

Que, el artículo 3 de la Ley Nº 28611, Ley General del Ambiente, referido al rol del Estado en materia ambiental, dispone que el Estado, a través de sus entidades y órganos correspondientes, diseña y aplica, entre otras, las normas que sean necesarias para garantizar el efectivo ejercicio de los derechos y el cumplimiento de las obligaciones y responsabilidades contenidas en dicha ley;

Que, el artículo 33, inciso 1, de la Ley citada establece que la Autoridad Ambiental Nacional dirige el proceso de elaboración y revisión de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y de Límites Máximos Permisibles (LMP) y, en coordinación con los sectores, elabora o encarga las propuestas de ECA y LMP, los que serán remitidos a la Presidencia del Consejo de Ministros para su aprobación mediante Decreto Supremo;

Que, el artículo 1 de la Ley Nº 28817, Ley que establece plazos para la elaboración y aprobación de Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y de Límites Máximos Permisibles (LMP) de Contaminación Ambiental, publicada del 22 de julio de 2006, dispone que la Autoridad Ambiental Nacional, que dirige el proceso de elaboración y revisión de los ECA y los LMP, culminará dicho proceso en un plazo no mayor de dos (2) años, contados a partir de la vigencia de la citada Ley;

Que, de acuerdo a lo establecido en el artículo 31 de la Ley General del Ambiente, el Estándar de Calidad Ambiental (ECA) es la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente;

Que, a la fecha deviene en una acción prioritaria complementar los Estándares de Calidad Ambiental vigentes aprobado mediante Decreto Supremo Nº 074-2001- PCM, el Consejo Nacional del Ambiente elaboró la propuesta y requiere ser sometida a Consulta Pública previa a su formal aprobación por Decreto Supremo, con la finalidad de recibir la opinión y/o sugerencias de los interesados;

Con la visación de la Secretaria Ejecutiva;

SE RESUELVE:

Artículo 1.- Aprobar la Propuesta de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Aire de Compuestos Orgánicos Volátiles, Hidrocarburos Totales y Material Particulado con diámetro menor a 2,5 micras que como Anexo forma parte de la presente Resolución Presidencial, por los fundamentos expuestos en la parte considerativa.

Artículo 2.- Disponer la publicación con fines de Consulta Pública de la Propuesta de los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (ECA) para Aire complementarios por el plazo

de treinta (30) días calendario, computado a partir de la fecha de publicación de la presente norma en el Diario Oficial El Peruano.

El texto de la propuesta de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Aire de los parámetros en mención se encuentra disponible en el Portal Web del Consejo Nacional del Ambiente - CONAM, en la siguiente ruta:
<http://www.conam.gob.pe/modulos/home/estandaresdecalidad.asp>

Artículo 3.- Transcribir la presente Resolución Presidencial a las autoridades competentes para su conocimiento y fines.

Regístrese, comuníquese y publíquese.

MANUEL ERNESTO BERNALES ALVARADO
Presidente

**DECRETO SUPREMO Nº 003-2008-MINAM
APRUEBAN LOS ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL PARA
AIRE**

Publicado el 21 de agosto de 2008

Artículo 1.- Aprobación de Estándares de Calidad Ambiental para Aire

Aprobar los Estándares de Calidad Ambiental para Aire que se encuentran contenidos en el Anexo I del presente Decreto Supremo.

Artículo 2.- Normas complementarias

El Ministerio del Ambiente dictará las normas para la implementación de los Estándares de Calidad Ambiental para Aire y para la correspondiente adecuación de los Límites Máximos Permisibles.

Artículo 3.- Vigencia de Estándares de Calidad Ambiental para Aire establecidos para el dióxido de azufre

Los Estándares de Calidad Ambiental para Aire establecidos para el Dióxido de Azufre en el Decreto Supremo Nº 074-2001-PCM mantienen su vigencia hasta el 31 de diciembre de 2008.

Conforme a lo establecido en el Anexo I del presente Decreto Supremo, los nuevos Estándares de Calidad Ambiental establecidos para el Dióxido de Azufre entrarán en vigencia a partir del primero de enero del 2009.

Artículo 4.- Refrendo

El presente Decreto Supremo será refrendado por el Ministro del Ambiente.

ANEXO 1

TABLA 1

ESTANDAR DE CALIDAD AMBIENTAL PARA EL DIÓXIDO DE AZUFRE SO₂

Parámetro	Periodo	Valor µg/m ³	Vigencia	Formato	Método de análisis
Dióxido de azufre (SO ₂)	24 horas	80	1 de Enero de 2009	Media aritmética	Fluorescencia UV (método automático)
	24 horas	20	1 de enero del 2014		

TABLA 2

**ESTANDAR DE CALIDAD AMBIENTAL PARA, COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV);
HIDROCARBUROS TOTALES (HT); MATERIAL PARTICULADO CON DIÁMETRO
MENOR A 2,5 MICRAS (PM_{2.5})**

Parámetro	Periodo	Valor	Vigencia	Formato	Método de análisis
Benceno ¹	Anual	4 µg/m ³	1 de enero de 2010	Media aritmética	Cromatografía de gases
		2 µg/m ³	1 de enero de 2014		
Hidrocarburos Totales (HT) Expresado como Hexano	24 horas	100 mg/m ³	1 de enero de 2010	Media aritmética	Ionización de la llama de hidrógeno
Material Particulado con diámetro menor a 2,5 micras (PM _{2.5})	24 horas	50 µg/m ³	1 de enero de 2010	Media aritmética	Separación inercial filtración (gravimetría)
	24 horas	25 µg/m ³	1 de enero de 2014	Media aritmética	Separación inercial filtración (gravimetría)
Hidrógeno Sulfurado (H ₂ S)	24 horas	150 µg/m ³	1 de enero de 2009	Media aritmética	Fluorescencia UV (método automático)

¹ Único compuesto Orgánico Volátil regulado (COV)

ANEXO I - ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL PARA AGUA (PDF)

PARÁMETRO	UNIDAD	Aguas superficiales destinadas a la producción de aguas potables			Aguas superficiales destinadas para recreación	
		A1	A2	A3	B1	B2
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	Contacto Primario	Contacto Secundario
		VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
FÍSICOS Y QUÍMICOS						
Aceites y grasas (NH)	mg/L	1	1,00	1,00	Ausencia de película visible	**
Cianuro Libre	mg/L	0,005	0,022	0,022	0,022	0,022
Cianuro Total	mg/L	0,06	0,06	0,06	0,06	**
Cromo	mg/L	250	250	250	**	**
Color	Color verdadero escala Pt/Co	15	100	200	sin cambio normal	sin cambio normal
Conductividad	us/cm ²⁵	1 500	1 600	**	**	**
D.B.O. ₅	mg/L	3	5	10	5	10
D.Q.O.	mg/L	10	20	30	30	60
Dureza	mg/L	500	**	**	**	**
Detergentes (SAAM)	mg/L	0,5	0,5	na	0,5	Ausencia de espuma persistente
Fenoles	mg/L	0,003	0,01	0,1	**	**
Fluoruros	mg/L	1	**	**	**	**
Fósforo Total	mg/LP	0,1	0,15	0,15	**	**
Materiales Flotantes		Ausencia de material flotante	**	**	Ausencia de material flotante	Ausencia de material flotante
Nitratos	mg/L N	10	10	10	10	**
Nitrógeno	mg/L N	1	1	1	1(5)	**
Nitrógeno amoniacal	mg/L N	1,5	2	3,7	**	**
Olor		Aceptable	**	**	Aceptable	**
Oxígeno Disuelto	mg/L	≥ 6	≥ 5	≥ 4	≥ 5	≥ 4
pH	Unidad de pH	6,5-8,5	5,5-9,0	5,5-9,0	6-9 (2,5)	**
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	1 000	1 000	1 500	**	**
Sulfatos	mg/L	250	**	**	**	**
Sulfuros	mg/L	0,05	**	**	0,05	**
Turbiedad	UNT ⁹⁰	5	100	**	100	**
INORGÁNICOS						
Aluminio	mg/L	0,2	0,2	0,2	0,2	**
Antimonio	mg/L	0,006	0,006	0,006	0,006	**
Arsénico	mg/L	0,01	0,01	0,05	0,01	**
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	0,7	**
Berilio	mg/L	0,004	0,04	0,04	0,04	**
Boro	mg/L	0,5	0,5	0,75	0,5	**
Cadmio	mg/L	0,003	0,003	0,01	0,01	**
Cobre	mg/L	2	2	2	2	**
Cromo Total	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Hierro	mg/L	0,3	1	1	0,3	**
Manganeso	mg/L	0,1	0,4	0,5	0,1	**
Mercurio	mg/L	0,001	0,002	0,002	0,001	**
Níquel	mg/L	0,02	0,025	0,025	0,02	**
Plata	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	0,05
Piombo	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Selenio	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Urano	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Vanadio	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zinc	mg/L	3	5	5	3	**
ORGÁNICOS						
I. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES						
Hidrocarburos totales de petróleo HTPP	mg/L	0,05	0,2	0,2		
Trihalometanos	mg/L	0,1	0,1	0,1	**	**
Compuestos Orgánicos Volátiles COV						
1,1,1-Tricloroetano - 71-55-6	mg/L	2	2	**	**	**
1,1-Dicloroetano - 75-35-4	mg/L	0,03	0,03	**	**	**

A3.2 Normativa medioambiental vigente en Latinoamérica

En el caso de América, las legislaciones estadounidenses y canadienses están más desarrolladas que la del resto del continente. Estados Unidos y su Agencia Ambiental (US-EPA) tiene una larga y fecunda historia de estudios y reglamentaciones, que, en muchos casos sirven de pauta para otros países, al tiempo que Canadá, además de una amplia legislación, mantiene convenios bilaterales para el desarrollo ambiental de otras naciones.

Los países latinoamericanos colocan la protección del medio en un lugar destacado de su normativa, en muchos casos a nivel constitucional. La cooperación internacional en este campo se está desarrollando en el MERCOSUR, donde ya se ha elaborado un documento de estudio de emisiones gaseosas.

En lo que respecta a COVs, no todos los países han desarrollado normativa específica. Existe reglamentación a nivel nacional en Colombia, México, Chile, Ecuador y Perú.

La mayoría de los países adoptan las normas US-EPA y sus metodologías de análisis.

Argentina

Las emisiones son reguladas por la Ley 20284 del año 1973, aunque existen decretos y reglamentaciones que señalan los niveles de calidad de aire. La ley 24051 y su Decreto de Reglamentación 831/93 promulgan los niveles de calidad de aire. La política de control y análisis estipuladas en la Resolución 708/96 se basan en Normas ISO-ENVIRONMENT AIR QUALITY (edición 1994), Normas EPA y normas JIS (Japanese Industrial Standard).

En la provincia de Buenos Aires la Ley 5365 del año 1958 (regulada por el decreto 3395/96 determina las concentraciones de COVs que pueden ser emitidas, regulándose entre las mismas las emisiones de acetona, ácido acético, benceno, estireno, acrilatos.

Brasil

Por medio de la Ley 8468 de 1976 se regula la emisión de contaminantes como O₃, MP, CO, SO_x y las emisiones de efluentes gaseosos originados en distintas actividades como la industria del café o las artes gráficas, fijado tiempos de residencia y temperaturas de trabajo para la incineración térmica.

Chile

La Ley 20096 del año 2006 es la que regula la protección del medio ambiente. Las regulaciones más estrictas están las relacionadas a la región Metropolitana ya que, de acuerdo con los estudios realizados, en esta zona de Chile las emisiones de COVs aumentaron en un 57,3% entre 1990 y 2001.

Entre las diversas normativas relacionadas con los COVs podemos destacar la *Norma de emisión de hidrocarburos no metánicos para vehículos livianos y medianos (2000)*.

El gobierno chileno, a través de la Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA), y con la colaboración de Canadá, está desarrollando un registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETEC).

Colombia

Colombia regula las emisiones para distintas fuentes de emisión, asociando éstas a los diferentes problemas de Salud que pueden originar. Así encontramos el Decreto 948 (1995) que reglamenta la protección y control del aire regulando las emisiones de O₃, NO₂, MP, Pb y la Reglamentación 1208 (2003) donde se enumeran y regulan COVs (tolueno, benceno y acetona entre otros) en función de la actividad industrial en las cuales se generan (farmacéutica, química, etc.)

Ecuador

La protección del aire está dada por la Ley de prevención y control de contaminación ambiental. Regula las emisiones de COVs originadas en fuentes fijas en actividades relacionadas con la industria del petróleo (hornos, calderas y calentadores), motores de combustión interna, incinradores y establece la Norma EPA 60 para el análisis de COVs.

Otros países

Otros países como **Bolivia** mediante la Ley 1333 y el Decreto Supremo N° 24176 reglamentan en materia de contaminación atmosférica, en el caso de República Dominicana por medio de la norma NA-AI-001-03 se establecen los estándares de emisión y regulan emisiones de solventes en fuentes fijas. **Uruguay** mediante la Ley N° 17.283 en su Capítulo 3 (Artículos 17, 18 y 19) prohíbe las emisiones gaseosas de acuerdo a límites establecidos por la autoridad nacional adhiere a los protocolos y convenios internacionales.