

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 Iruña^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 hidroxidaciones 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 ($\text{pH} = 8,3$, 80°C y 12 h) en muestras Cu-Mn equimolares calcinadas a 500°C una mezcla de la fase mixta CuMn_xO_y 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.

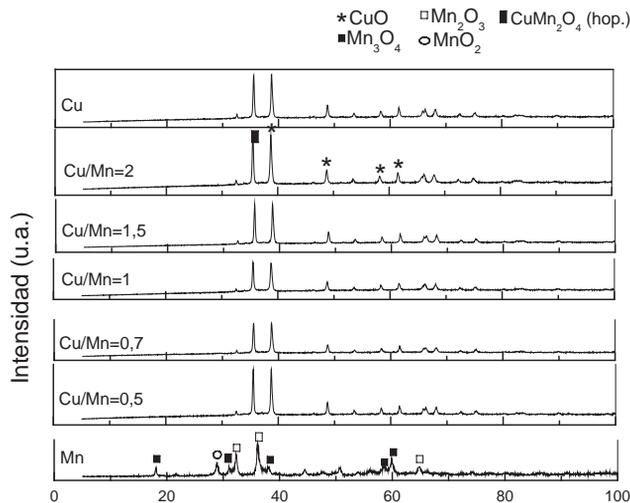
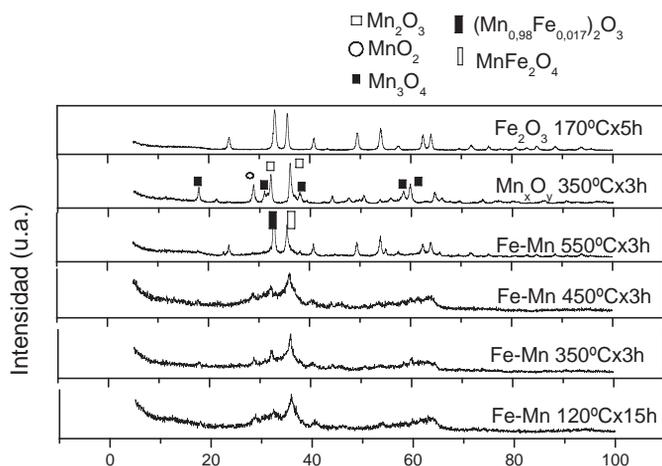


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de la serie de muestras Cu-Mn.

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).

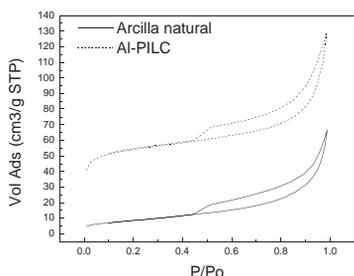


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC).

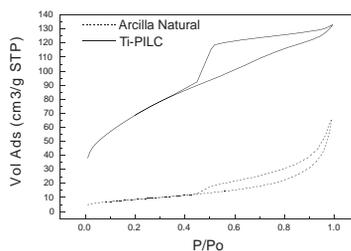


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC).

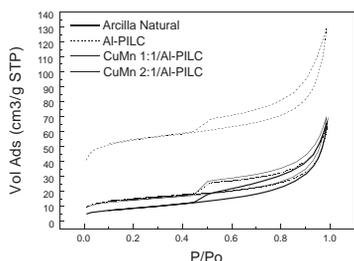


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Al-PILC.

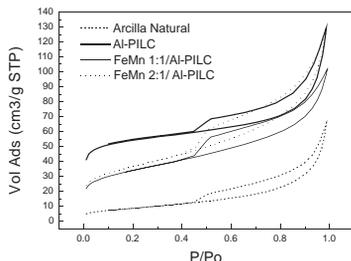


Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC.

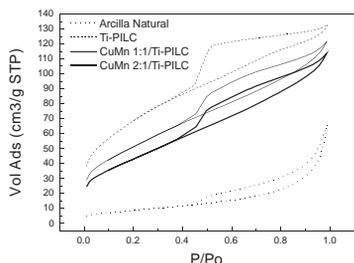


Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Ti-PILC.

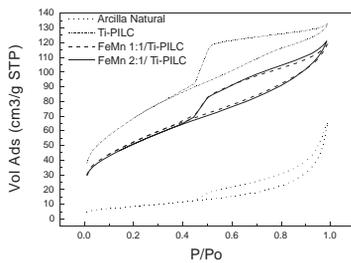


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Ti-PILC.

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

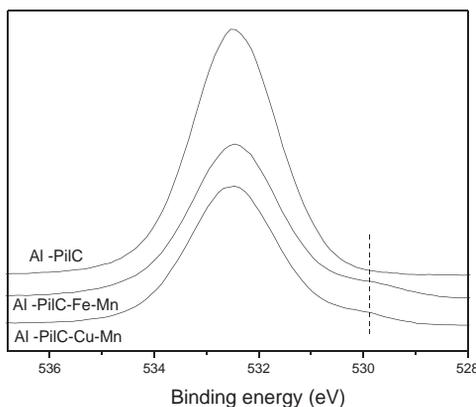


Figura 9. Comparación del espectro O 1s de los catalizadores equimolares soportados en Al-PiIC

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.

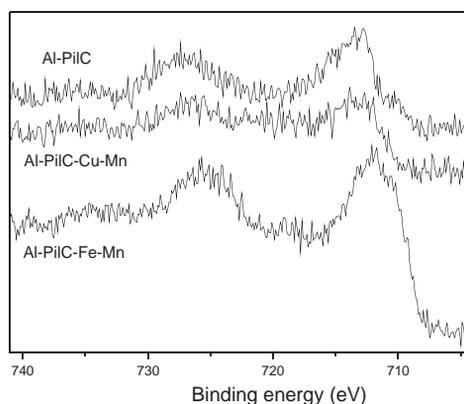


Figura 10. Comparación del espectro Fe 2p de los catalizadores soportados en Al- PiIC

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

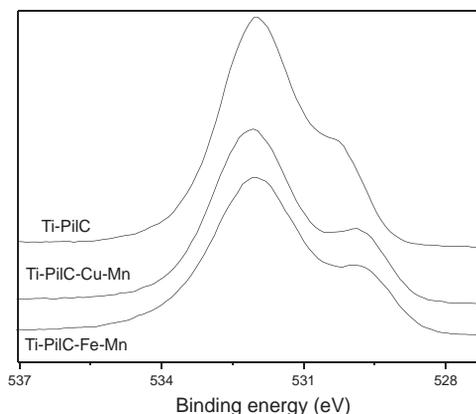


Figura 11. Comparación del espectro O 1s de los catalizadores equimolares soportados en Ti-PILC

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.

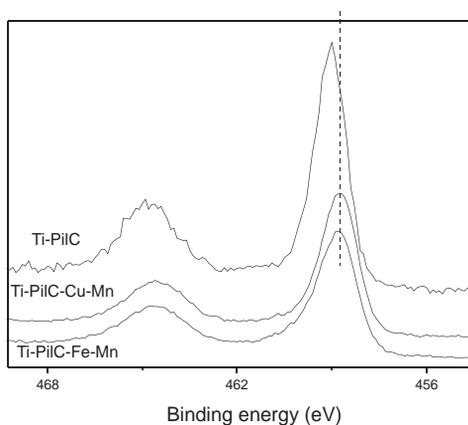


Figura 12. Comparación del espectro Ti 2p de los catalizadores equimolares soportados en Ti-PILC

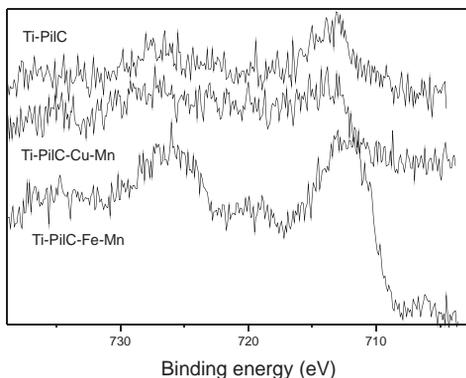


Figura 13. Comparación del espectro Fe 2p de los catalizadores equimolares soportados en Ti-PiIC

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.

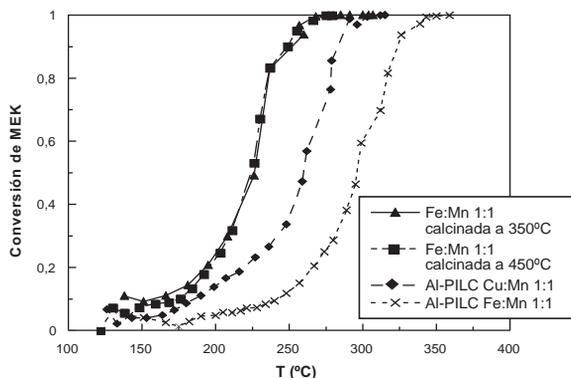


Figura 14. Conversión de MEK empleando catalizadores basados en Cu-Mn y Fe-Mn equimolares máscas y soportados en Al-PiIC

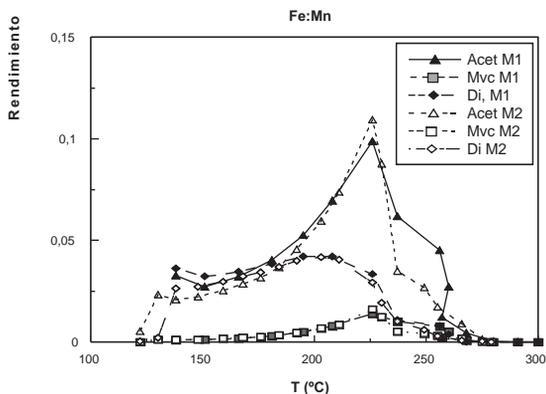


Figura 15. Rendimiento a productos parciales (Acet: acetaldehído, MVC, metilvinil cetona, Di: dicetona) de los catalizadores máxicos Fe-Mn 1:1, calcinados a 350 °C (M1) y 450 °C (M2) por 3 h

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.

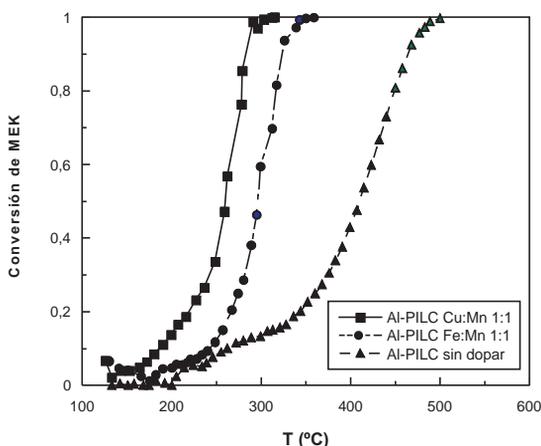


Figura 16. Comparación de actividades de las muestras Cu-Mn y Fe-M equimolares soportadas en Al-PILC con las correspondientes del soporte (sin componente metálico)

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 jacobsita $MnFe_2O_4$ y $(Mn_{0,98}Fe_{0,017})_2O_4$. 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.