

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Mn POR COPRECIPITACIÓN PARA LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO

Gino Picasso^{*a}, Rosario Sun Kou^b, César Zavala^a, Rómulo Cruz^a, Alcides López^{a,c}

RESUMEN

Se ha preparado catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce-Mn para la combustión de n-hexano, con una composición molar Ce/Mn entre 0,5 a 2,0 mediante coprecipitación a pH constante y con tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h. Los difractogramas XRD de los óxidos mixtos mostraron la presencia mayoritaria de la fase fluorita. La superficie BET en los óxidos mixtos fue mayor que los óxidos simples de Ce y Mn; la isoterma de adsorción mostró una superficie mesoporosa tipo IV. Los termogramas TPR confirmaron la presencia de la fase mixta, cuyos perfiles se orientaron hacia menores temperaturas con el incremento de cerio. Los ensayos catalíticos se realizaron para una concentración inicial de 2000 ppm de n-hexano y una velocidad espacial másica (WHSV) de 80 h⁻¹, en un reactor de lecho fijo. En todos los casos, para una conversión total se obtuvo sólo CO₂ y H₂O y no se observó productos de combustión parcial. Los óxidos mixtos de Ce/Mn resultaron más activos y con mayor estabilidad térmica que los óxidos simples, independientemente del tiempo de envejecimiento. Los óxidos mixtos Ce/Mn con relación molar 2 resultaron ser los más activos debido probablemente a su mayor superficie específica y mejor grado de reducibilidad de la fase mixta.

Palabras clave: n-hexano, óxidos mixtos, Ce-Mn.

PREPARATION OF CATALYSTS BASED ON Ce-Mn MIXED OXIDE BY COPRECIPITATION FOR COMBUSTION OF n-HEXANE

ABSTRACT

Catalysts based on Ce-Mn mixed with different Ce/Mn molar ratios ranging from 0,5 to 2 have been prepared by coprecipitation at pH constant with ageing times of 4, 18 and 24 h for combustion of n-hexane. XRD patterns of the mixed oxides showed the majority presence of fluorite phase. Specific BET surface areas of mixed oxides were always higher than their single counterparts and their adsorption isotherm depicted a mesoporous surface of Type IV. TPR thermograms confirmed the presence of mixed oxide phase, whose profile shifted to smaller temperatures with increasing content of ceria. Catalytic tests were performed with 2000 ppm of n-hexane and WHSV of 80 h⁻¹ in a fixed-bed reactor. For all samples, only CO₂ and water were observed at total conversion and no partial combustion products were

^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Av. Túpac Amaru 210. Rímac. Lima-Perú, *gpicasso@uni.edu.pe

^b Sección Química. Departamento de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801. San Miguel. Lima 32.

^c Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470. San Borja. Lima 41.

obtained. Ce-Mn mixed oxides were more active than simple oxide samples no matter the aging time. Mixed samples presented thermal stability in contrast with simple ones. Mixed sample with Ce/Mn molar ratio of 2 depicted the highest activity probably due to higher surface area and better reducibility ability of mixed phase.

Key words: n-hexane, mixed oxides, Ce-Mn.

INTRODUCCIÓN

La combustión catalítica es la alternativa más prometedora para la eliminación completa de compuestos orgánicos volátiles (COV's) sin producir contaminantes secundarios, usando para ello la mejor tecnología disponible mediante la aplicación de catalizadores en el interior de una cámara (horno catalítico), sobre los cuales el proceso de combustión se realiza a menores temperaturas de operación que en la oxidación térmica (usualmente menores de 500 °C)¹.

Los catalizadores basados en ceria (CeO₂) han encontrado diversas aplicaciones: como componente oxidante de los denominados catalizadores de 3 vías (TWC)², como catalizador³⁻⁴ y también como soporte en diversas reacciones⁵⁻⁶. Las propiedades intrínsecas de la ceria, como su gran capacidad para almacenar oxígeno en su estructura interna le otorgan excelentes propiedades como catalizador combustor⁷. Los catalizadores basados en óxidos de Mn se han aplicado en diversos sistemas, por ejemplo soportado en estructura de perovskita⁸, confinado en la capa fina de una membrana de -alúmina⁹, soportado en alúmina¹⁰, coprecipitado en un sistema mixto Mn/Zr¹¹ o simplemente como catalizador másico MnO₂¹². La razón principal para su uso se relaciona con las propiedades redox del Mn y la capacidad de almacenamiento de oxígeno¹³⁻¹⁴. Catalizadores mixtos basados en ceria como los sistemas Ce-Zr¹⁵⁻¹⁶ y Ce-Mn¹⁷ han sido ampliamente aplicados en la combustión de COV's por el aumento de las propiedades iniciales de la ceria y resistencia térmica, obteniéndose como resultado catalizadores altamente eficientes y activos a bajas temperaturas.

El n-hexano es líquido incoloro, volátil, inflamable (T_{eb}=68,7 °C), con olor característico, similar a la gasolina. Es un disolvente altamente inflamable muy usado en reacciones de polimerización y en la formulación de algunos productos adhesivos, lacas, cementos y pinturas. Es un componente importante de la gasolina de automóviles, muy utilizado como desnaturizante de alcohol y en termómetros para temperaturas bajas en lugar de mercurio. Puede ocasionar problemas respiratorios a bajas concentraciones, pero a altas concentraciones puede ocasionar pérdida de sensibilidad en manos y pies y producir efectos neurotóxicos. La concentración promedio en tiempo de exposición en jornadas de trabajo (40 h /semana) según NIOSH¹⁸ es de 50 ppm. Por ser el compuesto n-hexano, uno de los disolventes más usados en la industria y con efectos adversos a la salud humana y al entorno, es necesario su control mediante la aplicación de procesos que aseguren su eliminación en los efluentes industriales.

En trabajos anteriores, se ha preparado catalizadores basados en Fe-Mn equimolares másicos y soportados en Al-PILC y Ti-PILC que mostraron tener buena eficiencia en la combustión de n-hexano y etimetilcetona¹⁹⁻²⁰. En este trabajo se estudia catalizadores de Ce-Mn en la combustión de n-hexano, preparados por coprecipitación empleando carbonato de sodio como agente precipitante, a pH constante y considerando diferentes tiempos de envejecimiento, con el objeto de explorar la influencia de dicho tiempo en la formación de la fase activa de los catalizadores, así como el efecto sinérgico de los componentes metálicos en el sistema mixto y del método de preparación en la actividad de la reacción de combustión de n-hexano.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de muestras. Síntesis de los óxidos mixtos máscicos de Ce-Mn

El método de preparación utilizado con las muestras máscicas ha sido el de coprecipitación a pH constante²¹⁻²², como una variante al método aplicado por Cadus y col.²³. El método de Cadus y col. consiste en la adición del agente precipitante (carbonato de sodio, 0,250 M) hasta llegar a un pH adecuado para la precipitación completa. Sin embargo, la precipitación de los carbonatos en este método no es uniforme ni ocurre de manera controlada. En el método propuesto en este trabajo, el agente precipitante y la solución precursora son inyectadas simultáneamente y en la proporción estequiométrica para formar los carbonatos de cerio y manganeso, manteniendo el pH constante hasta lograr la precipitación completa y simultánea de los distintos cationes que pueda haber en la muestra. El objetivo de esta síntesis fue mezclar íntimamente los carbonatos de cerio y manganeso que poseen una diferente cinética de precipitación, la cual fue estudiada de manera similar al trabajo de Behrens y col.²¹, y que con el tratamiento térmico, puedan llegar a formar una solución sólida estable, disminuyendo así la tendencia a formar fases separadas²⁴⁻²⁵.

Los precursores utilizados con los catalizadores máscicos han sido: nitrato de Ce ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 98,5 %, Merck), nitrato de Mn ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 98,5 %, Merck) y carbonato de sodio (Na_2CO_3 , 99,9 %, Merck). Los sistemas mixtos se prepararon a partir de soluciones acuosas de nitrato de Ce (0,25 M) y nitrato de Mn (0,25M) y se mezclaron en las proporciones molares Mn/(Ce+Mn) de 0,67, 0,50 y 0,33 hasta obtener un volumen final de 100 mL. Los óxidos simples se prepararon a partir de las respectivas soluciones de nitrato puras. Las muestras se envejecieron en un ambiente de nitrógeno, para evitar que se formen óxidos de manganeso, por tiempos de 4, 18 y 24 h. Luego, se lavó el precipitado con agua destilada y se secó en una estufa a 120 °C por 24 h. Posteriormente, se calcinó las muestras en dos etapas: a 250°C por 2 h seguido de 500°C por 3 h, con una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto.

Los métodos de caracterización empleados fueron:

Difracción de rayos X (XRD). Para la identificación cristalográfica de las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractorómetro RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con 30 kV y 15 mA. 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 y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 10 y 80° a una velocidad de 0,04 °/s. El tamaño medio de los granos cristalinos fue calculado a partir del análisis de los picos de difracción más intensos mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

Adsorción-desorción de N_2 (método BET). Para la medición de la superficie específica y tamaño de poro se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t del Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI), que permite el registro de la isoterma de adsorción de N_2 en todo el rango de presiones parciales P/P_0 a la temperatura de 77 K. El área BET se calculó en el rango de presiones P/P_0 entre < 0,05 a 0,33> correspondiente a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con un total de 50 puntos y con un tiempo de equilibrio en cada punto de 7 s. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 h a 250 °C con el propósito de eliminar el agua y las impurezas superficiales.

Reducción a temperatura programada (TPR). Se ha usado el instrumento Thermofinnigan TPDRO 1100. Los experimentos fueron realizados en un reactor usando 25 mg de muestra bajo atmósfera reductora (5% H₂ en Ar) y empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura de 30 hasta 900 °C. Para los cálculos cuantitativos se ha usado una muestra estándar de CuO.

Los ensayos de actividad

Los ensayos de actividad se realizaron en reactor de lecho fijo, aplicando las siguientes condiciones: 100 mg de catalizador + 200 mg de cuarzo pulverizado (usado como diluyente térmico), ambos tamizados en un rango menor de 150 μ m. Caudal total de la alimentación (aire + n-hexano) = 100 mL/min, velocidad espacial másica (WHSV) = 80 h⁻¹, concentración inicial del COV = 2000 ppm. Estas condiciones experimentales permitieron minimizar los procesos de transferencia de materia⁹. Con ninguno de los catalizadores se ha detectado la presencia de CO como producto de combustión. La actividad en los ensayos catalíticos fue evaluado mediante las curvas de ignición, midiendo las temperaturas T_{50%} y T_{95%} (en °C) correspondientes al 50 y 95% de conversión de n-hexano. La pérdida de carbono en cada ensayo catalítico, calculada mediante la expresión: %C = ((HEX₀ - (HEX_f + CO₂/6)) * 100 / HEX₀, fue de 10%, donde HEX₀, HEX_f y CO₂, son las concentraciones de n-hexano inicial, final (no consumido) y la concentración de CO₂, expresadas en ppm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de catalizadores

Análisis por adsorción-desorción de N₂ y por difracción de rayos X (XRD).

En la tabla 1, se observa los valores de las superficies específicas de los catalizadores basados en óxidos simples y mixtos a diferentes tiempos de envejecimiento. Todos ellos han presentado una superficie mesoporosa. El aumento de tiempo de envejecimiento no ha modificado el tipo de poro superficial.

Independientemente de la composición y del tiempo de envejecimiento, los óxidos mixtos han presentado mayor área que sus homólogos basados en óxidos simples (figura 1). Al aumentar el tiempo de envejecimiento, el área aumentó, como se observa en la tabla 1, por ejemplo, las muestras Ce/Mn=1 con 4 h, 18 h y 24 h, presentaron superficies de 96,4, 111,1 y 118,5 m²/g, respectivamente. En la tabla 1 se aprecia también, una buena correlación entre el tamaño de cristalita, d (nm) y la superficie específica para la mayoría de las muestras. En el caso de la ceria, el mayor tiempo de envejecimiento conllevó a menores superficies, indicando que los procesos de nucleación requieren tiempos cortos (4 h) y los periodos prolongados ocasionan la promoción del crecimiento de la cristalita, con una textura mayormente microporosa. En los óxidos mixtos, el aumento del tiempo de envejecimiento ha permitido un aumento ligero de la cristalita y en algunos casos, prácticamente se mantiene, como es el caso de la muestra Ce/Mn=0,5.

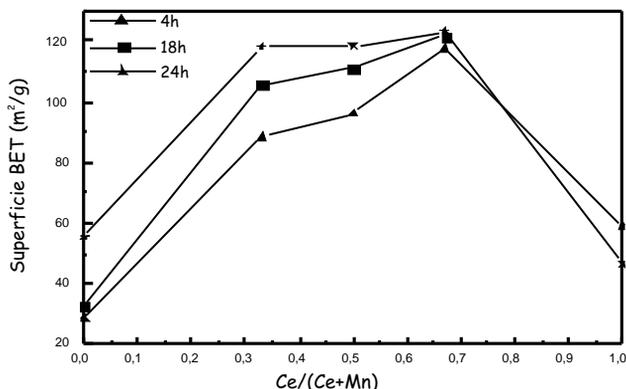


Figura 1. Dependencia de la superficie específica en función de la composición metálica del óxido mixto, para diferentes tiempos de envejecimiento.

Tabla 1. Superficie BET y tamaño medio de la cristalita de las muestras con tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h.

Muestra	T.envejec. (h)	S_{BET} (m^2/g)	$d(nm)^*$
MnO _x	4	28,6	30,5
Ce/Mn=0,5	4	88,3	6,8
Ce/Mn=1	4	96,4	5,2
Ce/Mn=2	4	117,6	4,9
CeO ₂	4	59,1	11,0
MnO _x	18	32,5	22,7
Ce/Mn=0,5	18	105,6	6,8
Ce/Mn=1	18	111,0	5,4
Ce/Mn=2	18	121,9	6,2
CeO ₂	18	-	-
MnO _x	24	55,5	21,9
Ce/Mn=0,5	24	118,1	6,8
Ce/Mn=1	24	118,5	5,6
Ce/Mn=2	24	123,4	6,3
CeO ₂	24	46,5	12,2

*Calculado por la ecuación de Scherrer a partir del pico más intenso

En la figura 2 se muestra los difractogramas de rayos X de los óxidos simples y mixtos de Ce-Mn, calcinados y con 4 h de envejecimiento. El difractograma de la ceria presenta los picos característicos de la cerianita con estructura tipo fluorita. Todas las muestras mixtas presentan un difractograma comparable al del CeO₂ con la estructura tipo fluorita y conforme la proporción de Ce aumenta, el ancho de los picos aumenta, disminuyendo el grado de cristalinidad de las muestras, lo que es consistente con el aumento del área superficial y la disminución del tamaño de la cristalita de 6,8 nm para Ce/Mn=0,5 a 4,7 nm para Ce/Mn=2 (tabla 1).

Adicionalmente, la manganesa pura presenta picos correspondientes a una composición multifásica, de las especies MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , siendo la segunda y tercera, las fases mayoritarias. Los óxidos mixtos no presentan los picos de difracción correspondientes a la manganesa pura. La evolución del sistema mixto al incrementarse el contenido del óxido de Mn y la inclusión del Mn en la estructura de la fluorita es un indicio de la formación del óxido mixto y de una fuerte interacción metálica. Esta descripción coincide con los resultados obtenidos por otros autores²⁶⁻²⁷. El aumento del tiempo de envejecimiento no ha modificado sustancialmente el perfil de los difractogramas de las muestras, como ha sido observado por otros autores²³.

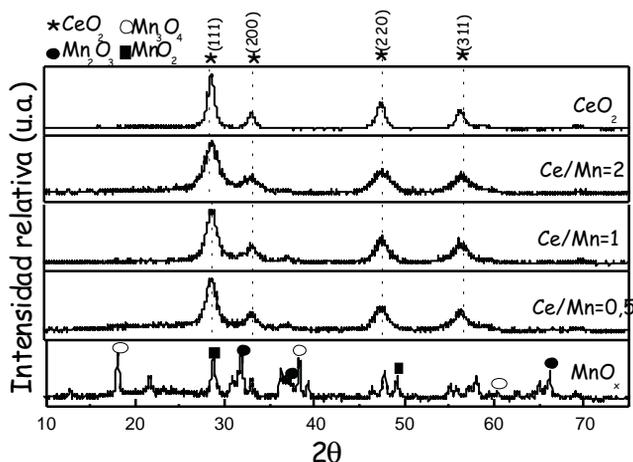


Figura 2. Efecto de la carga metálica en los perfiles de difracción de las muestras preparadas con un mismo tiempo de envejecimiento (4 h).

Análisis por reducción a temperatura programada (TPR).

En el TPR del CeO_2 puro aparecen 2 picos característicos de consumo de H_2 : a 413°C , asociado con la reducción de óxido de Ce no estequiométrico superficial y otro a 707°C , probablemente relacionado con la reducción de Ce^{+4} a Ce^{+3} bulk, característico de una estructura cristalina tipo fluorita²⁸ (figura 3). La presencia mayoritaria de la fase fluorita en el CeO_2 se confirmó también con el XRD (figura 2). En el TPR del MnO_x se definen 3 picos que son consistentes con las siguientes etapas sucesivas de reducción: de MnO_2 a $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y luego sucesivamente, a Mn_3O_4 y MnO (figura 3) correspondientes a las temperaturas 224 , 279 y 369°C , respectivamente²⁹⁻³⁰. El consumo relativo de hidrógeno en cada etapa de reducción se presenta en la tabla 2.

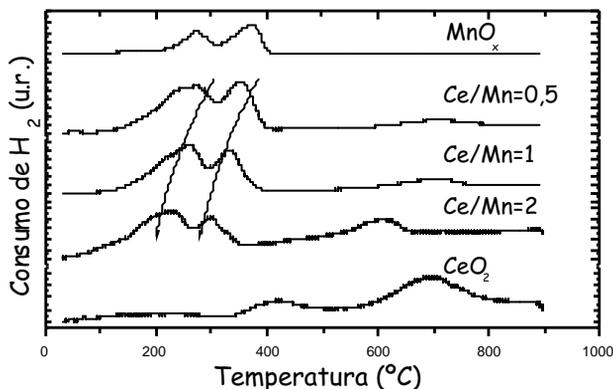
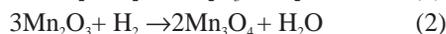


Figura 3. Evolución de los perfiles TPR en el sistema Ce/Mn con 4 h de envejecimiento.

Tabla 2. Aproximación lorenciana de los picos de consumo de H₂ en la muestra MnO_x

Pico	Temperatura	Área	%Área	Área relativa
1	224,14	17,71	11,90	0,23
2	278,8	56,44	37,94	0,75
3	369,16	74,62	50,17	1

Las reacciones químicas completas correspondientes a los picos 1, 2 y 3 son las siguientes:



Cualitativamente se puede observar de las reacciones, que el consumo de H₂ se relaciona en la relación 0,5: 0,3: 1, considerando como material de partida, MnO₂, fase más estable en la forma de α-MnO₂. Sin embargo, de la tabla 2 se observa que la relación experimental de áreas es 0,23: 0,75: 1, indicando que inicialmente se ha producido poco MnO₂ y mayor cantidad de Mn₂O₃, tal como lo revela el análisis XRD (figura 2).

La interpretación del TPR de los óxidos mixtos, en contraste con la del óxido de Mn, es más complicada considerando la simultaneidad del proceso de reducción para el MnO_x y CeO₂. La temperatura de reducción en promedio de las muestras mixtas empieza antes de la correspondiente a MnO_x, en el rango de 200 a 750 °C (figura 3). En las muestras Ce/Mn=0,5, Ce/Mn=1 y Ce/Mn=2, la reducción ocurre con la formación de 3 picos superpuestos, que empieza a una temperatura mayor de 200 °C. Las temperaturas de reducción y las cantidades de consumo de H₂ se presentan en la tabla 3. Estas temperaturas de los picos de reducción aumentan con la mayor presencia de óxido de Mn hasta llegar a las temperaturas 261, 354 y 740 °C en la muestra Ce/Mn=0,5 (figura 3). El mayor consumo total de H₂ se produjo en la

muestra MnO_x con $93,5 \text{ cm}^3$ de H_2 por gramo de muestra y el menor consumo de H_2 fue en la muestra simple CeO_2 con $18,6 \text{ cm}^3$ de H_2 por gramo de muestra (tabla 3). En las muestras mixtas, el consumo de H_2 fue entre estas 2 magnitudes, con tendencia decreciente con el enriquecimiento en Ce de la muestra mixta y la evolución de los perfiles TPR hacia la disminución de las temperaturas de reducción (figura 3), revelando una fuerte interacción sinérgica Ce-Mn en el sistema mixto.

No se ha observado en las muestras mixtas una influencia sustancial del tiempo de envejecimiento en la facilidad de reducción. Sin embargo, las superficies específicas de las muestras envejecidas a 24 h fueron las mayores (tabla 1), indicando que el mayor tiempo de envejecimiento promovió los procesos de nucleación que contribuyó mayormente a promover la textura del catalizador.

Tabla 3. Temperaturas de reducción y volúmenes de consumo de H_2 para los picos de reducción en el sistema mixto Ce/Mn correspondientes a la figura 6.

Muestra	^a Composición	TPR (°C)	Consumo de H_2 por temperatura ($\text{cm}^3\text{-H}_2/\text{g}$)	Consumo total de H_2 ($\text{cm}^3\text{-H}_2/\text{g}$)	^b Consumo total de H_2 ($\text{cm}^3\text{-H}_2/\text{g}$)
MnO_x	0	276	31,7	93,5	-
		378	61,8		
Ce/Mn= 0,5	0,50	207	56,6	90,6	56,24
		237	34		
		314			
Ce/Mn= 1	0,66	232	47,3	74,7	43,74
		307	27,4		
Ce/Mn=2	0,80	226	29	38,9	33,70
		297	9,9		
CeO_2	1	419	4,3	18,6	-
		693	14,3		

^a Calculado como la fracción en peso de $\text{CeO}_2/(\text{CeO}_2+\text{MnO}_2)$, el MnO_x ha sido considerado como MnO_2 .

^b Calculado teóricamente para los óxidos mixtos considerando al MnO_x como MnO_2 y los consumos de H_2 para MnO_2 y CeO_2 , 93,5 y 18,6 cm^3/g , respectivamente.

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

Los componentes principales del equipo de reacción, que se instaló en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica-UNI se presentan en la figura 4. Básicamente, el equipo consiste en un horno-mufla en forma hexagonal (a), el reactor catalítico de lecho fijo de cuarzo de 60 cm de largo y 0,9 cm de diámetro interno con una fritta fina de cuarzo (b), un termopar tipo K introducido en el interior del reactor, en contacto con el lecho catalítico (c), reguladores digitales de flujo másico (d), tubos de acero de 1/4" (e), batería de saturadores de pyrex para saturar la corriente de aire con n-hexano (f) y un cromatógrafo (VARIAN modelo 450-GC) con una columna empaquetada tipo carbopack B (g).

Previo a los ensayos catalíticos se realizó algunas pruebas con blancos (con ausencia de catalizador), aplicando las condiciones experimentales de los ensayos de los catalizadores (tabla 4). Los experimentos en blanco mostraron la ausencia de conversión entre el intervalo de temperatura de 200 a 300°C (el rango de actividad de los catalizadores en este trabajo), por lo que las actividades de las muestras preparadas corresponden únicamente a la acción del catalizador heterogéneo. La conversión del n-hexano (en %) se calculó por el porcentaje de volátil convertido.

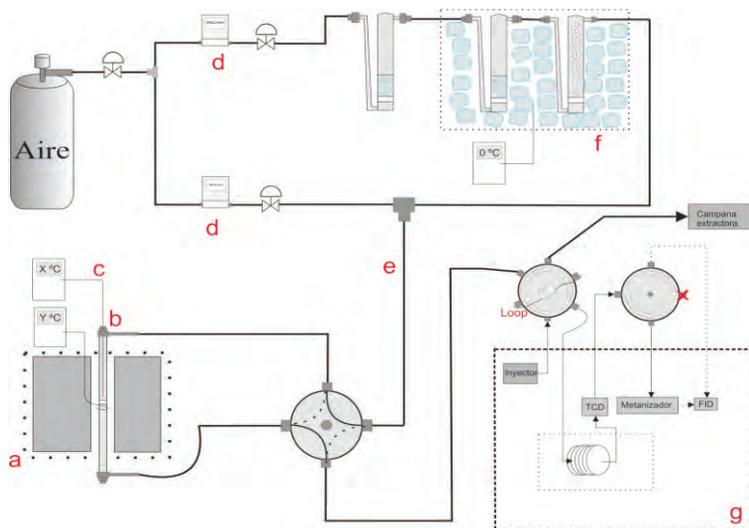


Figura 4. Equipo de reacción catalítica para ensayo de catalizadores, usado en este trabajo para la combustión de n-hexano.

Tabla 4. Experimentos con blancos en el reactor de lecho fijo para la combustión de n-hexano.

Muestra	Q_{total} (ml/min)	[HEX] ₀ * (ppmV)	T (°C)	% Conversión
Blanco 1	105	1800	200	0
Blanco 2	108	2000	270	0
Blanco 3	100	2000	300	1,2

*Concentración inicial de n-hexano

Influencia de la carga metálica

Los ensayos catalíticos se realizaron considerando las siguientes variables experimentales: carga metálica composicional del óxido mixto, el tiempo de envejecimiento y la temperatura de calcinación. El efecto de la carga metálica se ha estudiado con todos los catalizadores con tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h. Los mejores resultados se obtuvieron con las muestras mixtas en comparación con las correspondientes a los óxidos simples y la actividad de las mixtas mejoró en tanto fue mayor la relación Ce/Mn (figuras 5 a y b).

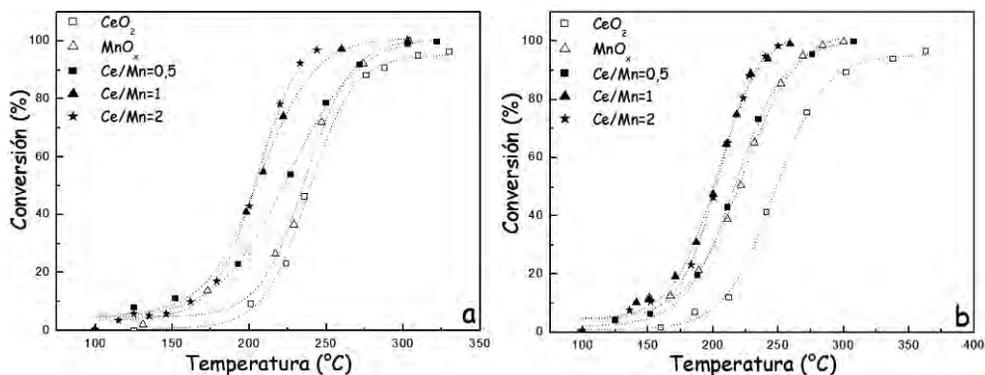


Figura 5. Curvas de ignición de los catalizadores con un tiempo de envejecimiento de: (a) 18 h y (b) 24 h.

Los resultados se explican considerando la mayor superficie específica de las muestras, con el mayor contenido de cerio en la composición de los óxidos mixtos como se observa en la tabla 1, por ejemplo para un tiempo de envejecimiento de 18 h, las áreas superficiales de Ce/Mn=0,5, Ce/Mn=1 y Ce/Mn=2 son, 106, 111 y 122 m²/g, respectivamente. Independiente del tiempo de envejecimiento, los catalizadores a base de óxidos mixtos mostraron mejores actividades que las correspondientes a los óxidos simples (figura 5 a y b), debido probablemente a una mayor área específica, por ejemplo, para 4 h de envejecimiento la ceria y manganesa con 59 y 29 m²/g, frente a 88 y 96 m²/g, correspondientes a Ce/Mn=0,5 y Ce/Mn=1, respectivamente (tabla 1). También, la mejor eficiencia de los catalizadores mixtos se puede explicar por las bajas temperaturas de reducibilidad en comparación con las correspondientes a las simples (tabla 4). Este comportamiento, como se explicó, refleja una fuerte interacción entre el cerio y el manganeso, que promociona la movilidad del oxígeno superficial del catalizador, creando sitios activos favorables para la combustión de n-hexano.

Influencia del tiempo de envejecimiento.

El mayor tiempo de envejecimiento, de 4 a 18 h en los catalizadores mixtos, permitió mejoras en la actividad, como se muestra en la figura 6a para el sistema Ce/Mn=1 (figura 6a) y con mayor intensidad en la muestra Ce/Mn=2 (figura 6b). La explicación de la promoción superficial con el tiempo de envejecimiento se puede explicar por la mayor superficie obtenida (tabla 1), pues aparentemente por el análisis TPR, el mayor tiempo de envejecimiento no ocasionó cambios en las propiedades rédox de los catalizadores, sino sólo una promoción del área superficial.

Las temperaturas de combustión completa de n-hexano fueron siempre menores de 300°C, incluso por debajo de 260 °C para el caso de la muestra Ce/Mn=2, con 24 h de envejecimiento, que resultó más eficiente que otros sistemas catalíticos reportados para la eliminación de n-hexano usando zeolitas modificadas con iones metálicos³¹ y con catalizadores de Co y Mn soportados en sílica³².

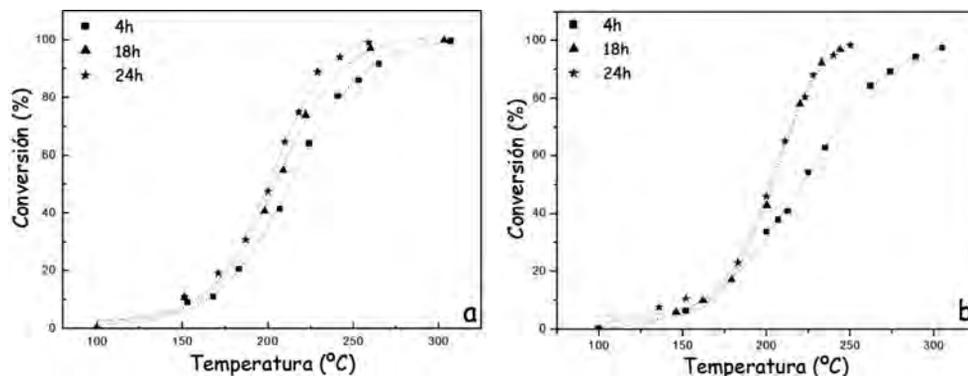


Figura 6. Dependencia de la actividad con el tiempo de envejecimiento para la muestra: (a) Ce/Mn=1, (b) Ce/Mn=2.

Influencia del método de preparación

El método de preparación de catalizadores es un factor crucial en la creación de sitios activos superficiales, incluyendo el agente precipitante. En la figura 7a se compara las actividades de catalizadores preparados con amoníaco y carbonato, ambos bajo condiciones similares de preparación, con excepción del agente precipitante. Se aprecia que la muestra Ce/Mn=2 (carbonato) tiene mucho mejor actividad que Ce/Mn=2 (amoníaco), preparada en trabajo anterior⁹, con una diferencia de casi 50 °C e incluso presenta mayor actividad que la muestra Ce/Mn=1 (amoníaco), que fue la más activa reportada⁹, indicando la efectividad del método de preparación utilizado en este trabajo, que ha permitido mejor dispersión de la fase activa superficial.

Estabilidad térmica y cinética catalítica

Adicionalmente, se realizó un estudio de la estabilidad térmica con el propósito de verificar la posibilidad de aplicar el sistema en periodos prolongados de tiempo. Todos los catalizadores mixtos mostraron estabilidad luego de 24 h a la temperatura $T_{50\%}$ en atmósfera de reacción, con excepción de las muestras simples, en especial la muestra de MnO_x pura, como se observó en trabajos previos^{9,20}. Se realizó, finalmente, una prueba con el catalizador Ce/Mn=1 con 4 h de tiempo de envejecimiento, usando diferentes concentraciones iniciales de n-hexano. Los resultados de la figura 7b indican que la actividad en el catalizador Ce/Mn=1, con 4 h de envejecimiento, es independiente de la concentración inicial del COV, por lo que se puede inferir que la reacción catalítica sigue una reacción cinética de pseudo primer orden.

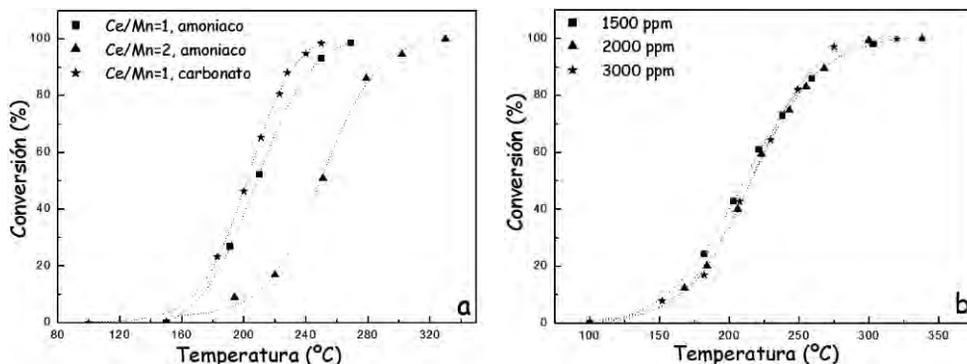


Figura 7. Comparación de actividades de muestras: a) preparadas en este trabajo con sus homólogas, preparadas en trabajo previo⁹, b) ensayadas con diferentes concentraciones iniciales de n-hexano en el catalizador Ce/Mn=1, 4 h.

CONCLUSIONES

Se ha preparado catalizadores basados en Ce-Mn por coprecipitación aplicando tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h usando un precipitante carbonato, a pH constante para la formación de la fase mixta. De acuerdo al análisis XRD, todas las muestras mixtas mostraron la estructura tipo fluorita a diferencia del óxido de Mn, que presentó una estructura multifásica. La formación de la fase mixta se confirmó por el análisis TPR, que reveló la ausencia de fases reducidas segregadas y, más bien, los termogramas presentaron un desplazamiento continuo hacia bajas temperaturas a medida que aumenta la cantidad de Ce en la fase mixta, revelando una fuerte sinergia intermetálica. El mayor tiempo de envejecimiento no mejoró las propiedades redox de los catalizadores pero promocionó el área superficial. El análisis textural de las muestras, indicó la formación de una superficie mesoporosa, con áreas entre 28 y 124 m²/g, siendo mayor en las muestras con mayor contenido de cerio y para mayores tiempos de envejecimiento. Las actividades de los catalizadores a base de óxidos mixtos fueron mayores que los correspondientes a los óxidos simples y crecieron con el aumento de la concentración de cerio en la estructura del óxido mixto, siendo la de mayor magnitud, las de la serie Ce/Mn=2, probablemente debido a la mayor magnitud de superficie obtenida y más alto grado de reducibilidad, que se relaciona con la formación más adecuada de la fase activa. Finalmente, los catalizadores mixtos presentaron buena estabilidad térmica luego de 24 h en atmósfera de reacción y una cinética de pseudo primer orden. Las bajas temperaturas de combustión completa de n-hexano obtenidas en este trabajo (<300° C) resultan promisorias, frente a otros sistemas catalíticos, para su aplicación en dispositivos de remediación ambiental, en ambientes de trabajo.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al CONCYTEC por el financiamiento otorgado por el proyecto especial n° 371-2012-CONCYTEC-OAJ, al Instituto de Investigación de la de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI), a la Facultad de Ciencias de la UNI, a la Sección Química del PUCP y especialmente, al Dr. Luis Gandía de la Universidad Pública de Navarra por las facilidades brindadas para las mediciones en el equipo TPR.

BIBLIOGRAFÍA

1. Okumura K, Kobayachi T, Tanaka H., Niwa M., Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports, *Appl. Catal. B* 2003; 44 (4): 325-331.
2. González-Marcos M.P., Pereda-Ayo B., Aranzabal A., González-Marcos J., González-Velasco J.R., On the effect of reduction and ageing on the TWC activity of Pd/Ce_{0.68}Zr_{0.3}O₂ under simulated automotive exhausts, *Catalysis Today* 2012; 180 (1): 88-95.
3. Guillén-Hurtado N., Bueno-López A., García-García A., Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials for the combustion of diesel soot under NO_x/O₂ and O₂. Importance of the cerium precursor salt, *Appl. Catal. A* 2012; 437-438: 166-172.
4. Sheng Y., Zhou Y, Lu H., Zhang Z., Chen Y., Soot combustion performance and H₂-TPR study on ceria-based mixed oxides, *Chinese Journal of Catalysis* 2013; 34 (3): 567-577.
5. Satsuma A., Sato R., Osaki K. Shimizu K., Unique effect of surface area of support on propene combustion over Pd/ceria, *Catalysis Today* 2012; 185 (1): 61-65.
6. Shinde V.M., Madras G. Nanostructured Pd modified Ni/CeO₂ catalyst for water gas shift and catalytic hydrogen combustion reaction, *Appl. Catal. B* 2013; 132-133: 28-38.
7. Colussi S., Trovarelli A., Cristiani C., Lietti L., Groppi G. The influence of ceria and other rare earth promoters on palladium-based methane combustion catalysts, *Catalysis Today* 2012; 180 (1): 124-130.
8. Najjar H., Batis H., La-Mn perovskite-type oxide prepared by combustion method: Catalytic activity in ethanol oxidation, *Appl. Catal. A* 383(1-2): 192-201.
9. 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.* 2007; 126 (2-3): 119-130.
10. Rezaei E., Soltan J., Chen N., Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading, *Appl. Catal. B* 2013; 136-137: 239-247.
11. Azalim S., Brahmi R., Agunaou M., Beaurain A., Giraudon J.M., Lamonier J.F., Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation, *Chem. Eng. J.* 2013; 223: 536-546.
12. Sang Chai K., Wang Geun S., Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B* 2010; 98 (3-4): 180-185.
13. 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 Surface Science and Catalysis* 2010; 175: 731-734.
14. Vu Van H., Belkouch J., Ould-Driss A., Taouk B., Removal of hazardous chlorinated VOCs over Mn-Cu mixed oxide based catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 2009; 169 (1-3): 758-765.
15. Wei Y., Liu J., Zhao Z., Duan A., Jiang G., The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous Ce_{1-x}ZrxO₂-supported gold nanoparticles for soot combustion: The metal-support interaction, *J. Catal.* 2012; 287: 13-29.
16. Zaletova N. V., Turakulova A. O., Lunin V. V., Hierarchical porous Ce-Zr materials for oxidation of diesel soot particulate, *Studies in Surface Science and Catalysis* 2010; 175: 305-309.
17. 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, *Journal of Hazardous Materials* 2011; 188 (1-3): 422-427.

18. <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/110543.HTML>, consultado 8.11.13.
19. Picasso G., Sun Kou M.R., Gómez G., Hermoza E., López A., Pina M.P., Herguido J., "Catalizadores nanoestructurados basados en óxidos de Fe para la combustión de n-hexano", *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2009; 75 (2): 163-176.
20. Picasso G., Sun Kou M.R., Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López R. et al., 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* 2007; 73 (2): 66–84.
21. Behrens M., Brennecke D., Girgsdies F., Kißner S., Trunschke A., Nasrudin N. et al., Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Co-precipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments, *Appl. Catal. A* 2011; 392 (1–2): 93-102.
22. Mul G., Moulijn J.A., in: J. A. Anderson, M. F. Garcia (Eds.), *Supported Metals in Catalysis*, Imperial College Press, London, UK, 2005, p. 10-12.
23. Morales M.R., Barbero B., Cadús L., Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B* 2006; 67: 229–236.
24. Arena F., Trunfio G., Negro J., Spadaro L., Synthesis of highly dispersed MnCeO_x catalysts via a novel "redox-precipitation" route, *Mat. Res. Bull.* 2008; 43 (3): 539–545.
25. Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J. et al., MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature, *Appl. Catal. B* 2006; 62 (3-4): 265–273.
26. Xingyi W., Qian K., Dao L., Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B* 2009; 86 (3-4): 166-175.
27. Limin S., Wei C., Fenfen Q., Jinyan H., Minmin L., Catalytic performance for methane combustion of supported Mn-Ce mixed oxides, *J. Rare Earths* 2008; 26 (6): 836-840.
28. Gutiérrez-Ortiz J., De Rivas B., López-Fonseca R., González-Velasco J., Combustion of aliphatic C₂ chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts, *Appl. Catal. A* 2004; 269 (1-2): 147-155.
29. Gil A., Gandía L. M., Korili S. A. Effects of the temperature of calcinations on the catalytic performance of manganese and samarium-manganese-based oxides in the complete oxidation of acetone, *Appl. Catal. A* 2004; 274 (1-2): 229-235.
30. Terribile D., Trovarelli A., Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions, *Catal. today* 1999; 47 (1-4): 133-140.
31. D'áz E., Ordoñez S., Vega A., Coca J., Catalytic combustion of hexane over transition metal modified zeolites NaX and CaA, *Appl. Catal. B* 2005; 56: 313–322.
32. Todorova S., Naydenov A., Koleva H., Holgado J.P., Ivanov G., Kadinova G., Caballero A., Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts, *Appl. Catal. A* 2012; 413–414: 43–51.