

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIDAD DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE CATALIZADORES  
BASADOS EN ÓXIDOS DE Mn, Cu, Pr, Ce PARA LA  
ELIMINACIÓN DE N-HEXANO**

TESIS

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

ELABORADA POR

**CÉSAR HUMBERTO ZAVALA INGA**

ASESOR

Dr. GINO ITALO PICASSO ESCOBAR  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

LIMA – PERÚ

2016

## **Dedicatoria:**

A mis padres quienes me apoyaron todo el tiempo y también a todos aquellos que me apoyaron moral y espiritualmente.

## **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 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.
- A la Dra. Adriana Echavarría y la Dra. Johana Arboleda de la Universidad de Antioquia (Colombia), por sus acertadas recomendaciones para la realización de este trabajo.
- Al grupo LABINFIS por su amistad y su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.
- Al FINCYT por la ayuda económica concedida para mi estancia de investigación en la Universidad de Antioquia –Colombia.

# ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	5
A. Consideraciones generales.	5
B. Breve revisión bibliográfica.	6
C. Importancia del trabajo.	7
D. Objetivos y planificación del trabajo.	8
<b>CAPÍTULO I : CONCEPTOS BÁSICOS, TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE COV'S Y CATALIZADORES MÁS COMUNES.</b>	
1.1 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).	9
1.2 El n-hexano.	10
1.3 Tecnologías destructivas catalíticas.	11
1.4 Óxidos metálicos simples como catalizadores.	12
1.5 Método de coprecipitación.	15
1.6 Método de autocombustión.	17
<b>CAPÍTULO II: PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ce-Mn, Cu-Mn y Ce-Pr.</b>	
2.1 Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos.	19
2.1.1 Preparación de catalizadores basados en Ce-Mn.	19
2.1.2 Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn.	20
2.1.3 Preparación de catalizadores basados en Ce-Pr.	22
2.2 Preparación de catalizadores basados en óxidos simples.	23
<b>CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.</b>	
3.1 Caracterización de catalizadores basados en Ce-Mn tanto en óxidos simples y mixtos.	25
3.2 Caracterización de catalizadores basados en Cu-Mn tanto en óxidos simples y mixtos.	39
3.3 Caracterización de catalizadores basados en Ce-Pr tanto en óxidos simples y mixtos.	42
<b>CAPÍTULO IV: SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO.</b>	
4.1 Definiciones.	45
4.1.1 Conversión.	45
4.1.2 Velocidad espacial.	45
4.1.3 Curva de ignición o light off.	46
4.2 Descripción del sistema experimental.	48
4.2.1 Sistema de alimentación.	51
4.2.2 Sistema de reacción.	56
4.2.3 Sistema de análisis.	57
4.3 Ensayo previos en la combustión de n-hexano en reactor de lecho fijo (blancos).	60
4.3.1 En el reactor de lecho fijo.	60
4.3.2 Combustión de n-hexano.	60

4.4 Medición de la actividad catalítica del catalizador.	61
4.4.1 Estudio de la actividad térmica del catalizador.	63

**CAPÍTULO V: ENSAYOS CATALÍTICOS DE n-HEXANO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS Y SIMPLES.**

5.1 Ensayo catalítico de Ce-Mn (simples y mixtos).	64
5.1.1 Influencia de la carga metálica.	64
5.1.2 Influencia del tiempo de envejecimiento.	65
5.2 Ensayo catalítico de Cu-Mn (simples y mixtos).	66
5.3 Ensayo catalítico de Ce-Pr (simples y mixtos).	69

**CAPÍTULO VI: ESTUDIO CINÉTICO DE LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO SOBRE Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  y  $t_e=24h$ )**

6.1 Experimentos realizados para el modelado cinético.	75
6.1.1 Influencia de la concentración inicial.	76
6.1.2 Deducción de la dependencia del % de conversión ( $X_A$ ) con respecto a la concentración inicial.	76
6.1.3 Influencia de la velocidad espacial.	80
6.2 Modelo cinético, potencial y mecanísticos.	82
6.2.1 Criterios estadísticos de selección del modelo.	82
6.2.2 Modelos considerados para la desaparición de n-hexano.	83
6.3 Uso del programa <i>Scientist</i> .	88
6.4 Resultados y elección del modelo.	90

**CAPÍTULO VII : RESULTADOS FINALES, CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS** 94

**REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.** 99

**ANEXOS** 104

**ANEXO I: DATOS DE ENTRADA PARA EL MODELADO CINÉTICO.**

**ANEXO II: PROGRAMA EN EL LENGUAJE SCIENTIST USADO EN EL MODELAJE DE LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO SOBRE Ce-Mn ( $\alpha=2/3$  y  $t_e=24h$ ).**

**ANEXO III: TRABAJOS PRESENTADOS A CICAT 2014(CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS 2014).**

**ANEXO IV: NORMATIVA MEDIOAMBIENTAL VIGENTE EN EL PERÚ.**

## ABREVIATURAS

- COV's : Compuestos Orgánicos Volátiles.
- Col : Colaboradores.
- $X_A$  : Conversión de analito.
- ppmV : Parte por millón en volumen
- CIT : Ácido cítrico.
- EG : Etilenglicol.
- BET : Brunauer, Emmet & Teller.
- XRD : Difracción de Rayos X.
- TGA : Termogravimetría.
- TPR : Reducción a Temperatura Programada.
- XPS : Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.
- WHSV : Velocidad Espacial Másica por Hora.
- GHSV : Velocidad Espacial Volumétrica.
- MSC : Criterio de Selección de Modelos.
- FID : Detector de Ionización de Llama.
- TCD : Detector de Termoconductividad.
- MVK : Mars -Van Krevelen.
- LH : Langmuir-Hinshelwood.
- $S_{BET}$  : Área superficial BET.
- dp : Tamaño medio de particular.

## RESUMEN

La eliminación total de compuestos orgánicos volátiles (COV's) 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<sub>x</sub>.

Este trabajo ha perseguido el desarrollo de catalizadores activos, térmicamente estables, selectivos a generar CO<sub>2</sub> y económico para la combustión total de n-hexano en concentraciones habituales en emisiones gaseosas de la industria (concentración inicial 2000 ppmV). El n-hexano se ha seleccionado como molécula modelo por ser un solvente de alta difusión en la industria de pinturas, lacas y petroquímica. Para cumplir su propósito, en este trabajo se han preparado catalizadores basados en Ce-Mn, Cu-Mn y Ce-Pr para la combustión de n-hexano para estudiar las condiciones experimentales preliminares para la formación de la fase activa que asegure la formación de una alta área superficial, estabilidad térmica y la presencia de sitios selectivos a productos de combustión total.

La síntesis de los catalizadores de Ce-Mn se ha realizado mediante coprecipitación que consiste básicamente en la adición gradual del agente precipitante (solución de carbonato de sodio) a la mezcla de igual volumen de las soluciones metálicas con la concentración adecuada (preparadas a partir de precursores nitrato) hasta el pH correspondiente a la precipitación total. Luego de emplear diferentes tiempos de envejecimiento (4, 18 y 24h) se secó a 120 °C por 24 h y haciendo una rampa de calentamiento de 2°C/min se calcinó en 2 etapas: primero a 250 °C durante 2 h, y luego a 500 °C durante 3 h. La síntesis de los catalizadores de Cu-Mn ha sido preparados utilizando el método de autocombustión utilizando ácido cítrico (CIT) y etilenglicol (EG) como agentes de combustión en distintos casos; en cada caso se han formado complejos orgánicos que después de la calcinación se han obtenido los óxidos metálicos. La síntesis de los catalizadores de Ce-Pr fueron preparados por coprecipitación convencional usando amoniaco como agente precipitante. Adicionalmente, en todos los casos, los óxidos simples fueron preparados aplicando el mismo procedimiento que sus análogos mixtos, por razones de comparación.

La caracterización de los catalizadores se realizó utilizando las siguientes técnicas: adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (técnica BET), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Todos los sólidos sintetizados tuvieron textura mesoporosa; las superficies específicas en caso de las muestras de Ce-Mn mejoraron con el tiempo de envejecimiento. Los catalizadores basados en Ce-Mn y Ce-Pr tienen la forma cristalina tipo fluorita mientras que Cu-Mn la forma cristalina tipo hopcalita.

La evaluación de la actividad de los catalizadores se realizó mediante la medición de las curvas de ignición en la combustión de n-hexano. Los testeos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo, empleando una concentración inicial de alcano de 2000 ppmV y una velocidad espacial másica por hora (WHSV) de  $80 \text{ h}^{-1}$ . Las actividades catalíticas de las muestras de óxidos mixtos de Ce-Mn fueron más altas que sus homólogos simples. La muestra  $\text{Ce}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  con tiempo de envejecimiento de 24h ha mostrado el mejor rendimiento probablemente debido a la presencia de sitios de defectos vacantes promocionados por la incorporación de especies de MnOx en la estructura de  $\text{CeO}_2$ , la mayor reducibilidad y la mayor área específica. Las muestras mixtas de Ce-Mn han mostrado estabilidad térmica en contraste con el óxido de manganeso en el que solo se observó una reducción en su área superficial. Las curvas de actividad de los catalizadores del sistema Cu-Mn fueron medidas en función a su velocidad específica (moles convertidos de COV's por hora para una superficie específica de  $S_{\text{BET}} \text{ m}^2$  por gramo de catalizador), donde se observó que los catalizadores mixtos con mayor contenido en Mn fueron los más activos; adicionalmente, la muestra preparada de Cu1-Mn3; utilizando el ácido cítrico como agente combustor, presentó mayor actividad comparada con la obtenida con los óxidos simples, y esto se debe probablemente a una mejor superficie específica y una estructura cristalina espinela-hopcalita obtenida. Con el óxido  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$  se obtuvo la más alta velocidad específica con un valor de  $32.2 \text{ mmol.m}^2/\text{g}$ , comparada con las correspondientes a la de otros óxidos mixtos y óxidos simples puros como resultado de una mayor superficie específica obtenida. Finalmente, se comprobó que los catalizadores basados en Ce-Mn siguió una cinética de pseudo primer orden y que el modelo de Langmuir-Hinshelwood se ajustó bien los datos experimentales según el criterio de selección de modelos (MSC) de Akaike y cuya expresión final de la velocidad de desaparición de n-hexano calculada a la temperatura de  $170^\circ\text{C}$  según este modelo es  $1.3 \times 10^{-8} \times C_{\text{n-hexano}} / (1 + 12.5 \times C_{\text{n-hexano}})^2$ .

## ABSTRACT

The total removal of highly toxic volatile organic compounds (VOC's) without secondary pollutants requires the most promising technology in particular when their elimination has to be ensured at moderate temperatures and consequently, saving in energy costs. The catalytic combustion is a more efficient technology than thermal incineration due to application of lower temperatures usually bellows 400 °C, avoiding the formation of NO<sub>x</sub>.

This research is concerned with the development of efficient catalytic systems with thermal stability, selective to CO<sub>2</sub> and of low cost for total combustion of n-hexane, in concentrations usually found in the gas emissions from industrial processes (initial concentration of 2000 ppm). The n-hexane has been selected as a model molecule due to its extensive use as high-diffusion solvent in the industry of paints, lacquers and petrochemical. In order to meet the final purpose requirements, some bulk catalysts have been prepared based on Ce-Mn, Cu-Mn and Ce-Pr to be used for combustion of n-hexane to study preliminary experimental conditions of active phase formation ensuring a high surface area, thermal stability and presence of selective sites for total combustion products.

Once the synthesis conditions were defined, the catalysts based on Ce-Mn were prepared by co-precipitation, which consists in the dropwise addition of precipitating agent (sodium carbonate, 0.250 M) to the working mixed system, previously prepared from an equal volume of metal nitrate solutions in defined concentrations until a pH corresponding to complete precipitation. After complete precipitation, the solids were aged for different times: 4, 18 and 24 h, under an inert atmosphere of nitrogen at room temperature and pH corresponding to complete precipitation, then were filtered, washed several times with deionized water until stabilization of pH and dried at 120 °C for 24 h. Finally, the precipitate was calcined in 2 stages: first at 250 °C for 2 h, and then at 500 °C for 3 h, with a heating rate of 2 °C per minute in all cases. Catalysts based on Cu-Mn mixed oxides (with molar ratio Cu/Mn in the range of 0,33 to 3) have been prepared by the self-combustion, using citric acid and ethylenglycol as combustion agents; in each case an organic complex is formed and the metal oxides are obtained after calcination treatments. Catalysts based on Ce-Pr mixed oxides were prepared by co-precipitation (Ce/Pr ranged from 0,1 to 0,9) using ammonium as precipitating agent. Additionally, in all cases, simple oxides have been synthesized using the same procedure of their mixed counterparts for comparison reasons.

Catalysts were characterized by sorption of N<sub>2</sub>, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The analysis of adsorption isotherms of catalysts showed profiles of type IV, with the prevalence of mesoporosity. In the case of Ce-Mn, the

specific surfaces were higher with the aging times. The X-ray diffractogram patterns for pure and mixed oxide catalysts show the majority presence of stable fluorite phase with the exception of Cu-Mn which showed diffraction lines attributed to spinel-hopcalite phase and Mn simple oxide which matched diffraction peaks corresponding to  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  and  $MnO_2$ .

The catalysts activity was measured by plotting of ignition curves for the combustion of n-hexane. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor with a starting concentration of alkane of 2000 ppm and weight hourly space velocity (WHSV) of  $80 \text{ h}^{-1}$ . Ce-Mn samples exhibited higher activities than the corresponding simple oxides regardless of the aging time. The sample  $Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$  with 24h of aging time showed the highest performance probably due to the presence of major defective sites promoted by the incorporation of MnOx species into  $CeO_2$  structure, its highest surface area and best reducibility. Ce-Mn samples are also showed thermal stability in contrast with Mn oxide in which a depletion of surface area was observed. The Cu-Mn samples activities were measured according to their specific rate (moles converted n-hexano per hour for a specific surface  $S_{BET} \text{ m}^2$  per gram of catalyst), showed that mixed oxides with more Mn content were the best; additionally, the sample prepared Cu1-Mn3, using citric acid as combustor agent was more active than the corresponding values to simple oxides, probably due to the better specific surface and the better spinel-hopcalite structure obtained. Similarly to Ce-Mn samples,  $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$  oxide with the highest specific rate is obtained with a value  $32.2 \text{ mmol.m}^2 / \text{g}$ , compared to the corresponding to that of the other mixed oxides and simple oxides pure as a result of increased surface area. Finally, in the case of Ce-Mn samples, the catalytic reaction followed kinetics of a pseudo-1st-order reaction and the kinetic model of Langmuir-Hinshelwood fitted quite well the experimental data according to model selection criterion (MSC) proposed by Akaike and whose final expression the disappearance rate of the n-hexano calculated to temperature of  $170^\circ \text{ C}$  according to this model is  $1.3 \times 10^{-8} \times C_{n\text{-hexano}} / (1 + 12.5 \times C_{n\text{-hexano}})^2$ .

# INTRODUCCIÓN

## A. CONSIDERACIONES GENERALES

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son considerados como uno de los principales contaminantes emitidos desde una variedad de procesos industriales y comerciales, relacionados con la producción química, el transporte y así sucesivamente. La mayoría de ellos son identificados como productos químicos cancerígenos y teratógenos, donde las normas mundiales exigen su control en estaciones de trabajo y en ciertas edificaciones de hogares [1]. La combustión catalítica es una tecnología ampliamente utilizada para la reducción de las emisiones de COV's debido a sus menores temperaturas de operación y mayor eficiencia en comparación con las técnicas de combustión térmica [2], evitando el uso adicional de combustible y reducir la contaminación térmica debido a la formación de NOx. En las últimas décadas, se ha logrado tener conciencia de la contaminación ambiental que surge de las actividades industriales, donde los estados y los gobiernos han optado por realizar normas más severas para minimizar las emisiones de gases de COV's. El control y la reducción de los COV's a niveles de estándares permisibles es una tarea urgente para los investigadores que trabajan en ciencia básica y aplicada.

La solución que se propone en este trabajo es la combustión catalítica que permite la eliminación del COV's a temperaturas de operación menores a 400°C, muy por debajo de lo usualmente aplicado en los incineradores térmicos convencionales (700 – 1000°C), evitando la contaminación secundaria, que se produce por la formación de gases tipo NOx al reaccionar N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en el aire a temperaturas mayores de 520°C [2].

La oxidación catalítica resulta ser la técnica más adecuada, utilizando ya sea un metal noble o un óxido de metal de transición como catalizador. Sin embargo, los sistemas de catalizadores basados en óxidos metálicos son de uso preferencial para muchos investigadores debido al bajo costo de su fabricación y su fácil accesibilidad [3].

Los óxidos de manganeso cuya estructura típica es la bertolita son catalizadores cuyo sistema es muy eficiente debido a los números de multicoordinación, estados de oxidación multivalente de Mn y las posiciones favorables del oxígeno vacante sobre la superficie debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno [4]. El acoplamiento de iones Mn en diferentes estados de oxidación con otros iones metálicos forman sólidos estables cuya estructura reticular tridimensional mejora las transiciones de electrones d-d y el paramagnetismo [5].

El CeO<sub>2</sub> es bien conocido por ser un sistema de almacenamiento de oxígeno y de incorporaciones de iones con valencia variable dentro de su estructura que han mejorado la movilidad de oxígeno y la estabilidad típica de las reacciones de oxidación de COV's

[6-8]. Hay un creciente interés en el estudio de Ce-Mn que forman sistemas de óxidos mixtos, debido a la influencia de los iones añadidos en la química de los defectos [9] y, en particular, estos sistemas se han convertido en catalizadores muy activos para la oxidación total de etanol [10], n-hexano [11], clorobenceno [12] y 2,4,6 triclorofenol [13].

La aplicación de óxidos de Cu-Mn presenta la singular característica de introducir diversos cationes metálicos superficiales en diversos estados de oxidación [14-15], lo que permite desarrollar sistemas mixtos de fase activa estable y gran superficie de contacto. Entre los elementos reducibles, praseodimio, es particularmente adecuado para obtener disoluciones sólidas con cerio. En los óxidos mixtos, se puede formar estados de oxidación mixtos con ambos cationes  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{4+}$ . Además, en las soluciones sólidas Ce-Pr, ambos elementos pueden optar estados de oxidación +3 y +4, y las vacancias aniónicas son más móviles en este sistema [16-20].

En general, la filosofía de este trabajo reside en el uso de catalizadores de bajo coste basados en óxidos de Ce, Mn, Cu y Pr, cuya posible menor actividad catalítica respecto a los convencionalmente usados, basados en metales nobles, se resuelva con métodos apropiados de preparación para formar la fase activa, definiendo las temperaturas adecuadas de calcinación y la formación final de los catalizadores.

### **B. BREVE REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

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. Sin embargo, estos catalizadores son a menudo más resistentes al envenenamiento que aquellos basados en metales nobles [11]. Tanto los óxidos metálicos como los metales soportados son activos para la gran mayoría de las oxidaciones completas de COVs. Los esfuerzos de investigación se han concentrado en tres aspectos [3]: a) Síntesis de catalizadores resistentes a los compuestos orgánicos volátiles clorados; b) Perfeccionamiento de catalizadores basados en 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.

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 que presenta 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 COV's. Además, la presencia de otro elemento en sistemas catalíticos mixtos con manganeso potencia sus propiedades

catalíticas, lo cual es atribuido principalmente a efectos cooperativos entre el Mn y el otro elemento y/o cambios estructurales [21]. En sistemas catalíticos mixtos de manganeso-níquel, Hasan y col. realizaron estudios de descomposición de  $H_2O_2$  [22]; Mehandjiev y col. estudiaron catalizadores de  $NiMnO_3$  (iménita) y  $NiMn_2O_4$  (espinela) en la descomposición de ozono y oxidación de benceno y CO [23].

Otro grupo interesante de catalizadores mixtos muy estudiados en reacciones de combustión de COV's 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 correspondientes a los óxidos puros [24]. Los materiales basados en ceria son capaces de someterse a ciclos redox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  rápidos y reversibles, a temperaturas moderadas, debido a su alta movilidad de iones óxidos en el estado sólido desde la superficie hacia el seno del sistema (bulk) y viceversa. En muchos casos, las propiedades redox y la actividad química de la ceria pura pueden ser reforzadas mediante dopamiento catiónico en la red cristalina del óxido [7]. El método de preparación utilizado con las muestras máscas de Ce-Mn ha sido el de coprecipitación a pH constante, como una variante al método aplicado por Cadús y col. [25]. El método de Cadús 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 para la preparación de catalizadores de Ce-Mn, 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 propósito 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. [26], y que con el tratamiento térmico, puedan llegar a formar una solución sólida estable, disminuyendo así la tendencia a formar fases separadas. Otro grupo interesante es el Cu-Mn y Ce-Pr, considerando que el sistema Cu-Mn ha permitido obtener catalizadores con buen rendimiento y de fácil preparación [14-15], por último el praseodimio es particularmente adecuado para obtener disoluciones sólidas con cerio [16-20].

### **C.- IMPORTANCIA DEL TRABAJO**

La importancia para el ambiente del control de las emisiones de COV's 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 troposférico, los aldehídos, los nitratos de peroxoacilo (PAN's), entre otros. En segundo lugar, porque algunos COV's 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"[2]. Finalmente los CFC's o compuestos fluoroclorocarbonados, que son COV's, son contaminantes persistentes que

llegan a atravesar la troposfera, donde reaccionan con el ozono produciendo el conocido “el agujero de la capa de ozono” [3].

Por tanto, la reducción de emisiones de COV's para minimizar su impacto ambiental es una tarea importante que persigue el desarrollo sostenido de la sociedad en su conjunto.

### **D. OBJETIVOS Y PLANIFICACION DEL TRABAJO**

#### **OBJETIVO GENERAL**

El objetivo de este trabajo es obtener catalizadores eficientes basados en Ce-Mn, Cu-Mn y Ce-Pr, térmicamente estables, selectivos a generar CO<sub>2</sub> y de bajo coste para la combustión de n-hexano en concentraciones habituales en emisiones gaseosas de la industria.

#### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

A partir de éste objetivo general se propone los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Preparar catalizadores basados en Ce-Mn, Cu-Mn y Ce-Pr por los métodos de coprecipitación a pH constante, autocombustión y coprecipitación convencional respectivamente.
- 2.- Caracterizar los catalizadores de Cu-Mn y Ce-Pr por Difracción de Rayos X (XRD) y Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>, y a los catalizadores de Ce-Mn adicionar las técnicas de Reducción a Temperatura Programada (TPR), Termogravimetría (TGA) y Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X .
- 3.- Realizar los ensayos de actividad catalítica de los catalizadores en la combustión de n-hexano en un microreactor de lecho fijo a la velocidad espacial másica de 80 h<sup>-1</sup> y 2000 ppmV, como concentración inicial del COV, y su relación con la estabilidad térmica y selectividad a CO<sub>2</sub> del proceso. Con el mejor sistema, realizar el modelamiento cinético para conocer el posible mecanismo de la reacción.

#### **PLANIFICACIÓN DEL TRABAJO**

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

1. Preparación de catalizadores másicos.
2. Caracterización de los catalizadores másicos.
3. Ensayos de actividad de los catalizadores másicos.
4. Estudio cinético del mejor catalizador.

# CAPITULO I

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

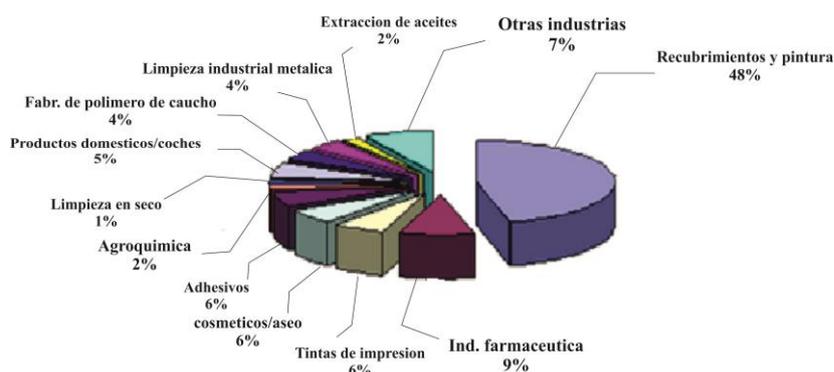
### 1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COV's)

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 COV's, en cuanto a que algunos de ellos contribuyen a la agravación del calentamiento global [1].

La Comisión Económica Europea de las Naciones Unidas del año 1991 define a los COV's como “*compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica 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 volatilizada equivalente en las condiciones particulares de uso*”[21].

Los COV's tienen tanto un origen natural (COV's biogénicos) como artificial (COV's antropogénicos) cuando son causados por la influencia directa del hombre. Casi toda la actividad humana diaria con lleva a una liberación de especies orgánicas a la atmósfera, por ejemplo, manejar un vehículo, pintar una casa, cocinar, cortar el césped, etc. [2].

Las principales fuentes de COV's (figura 1.1) 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 1.1** Principales Fuentes de COV's [27].

## 1.2.- El n-hexano

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

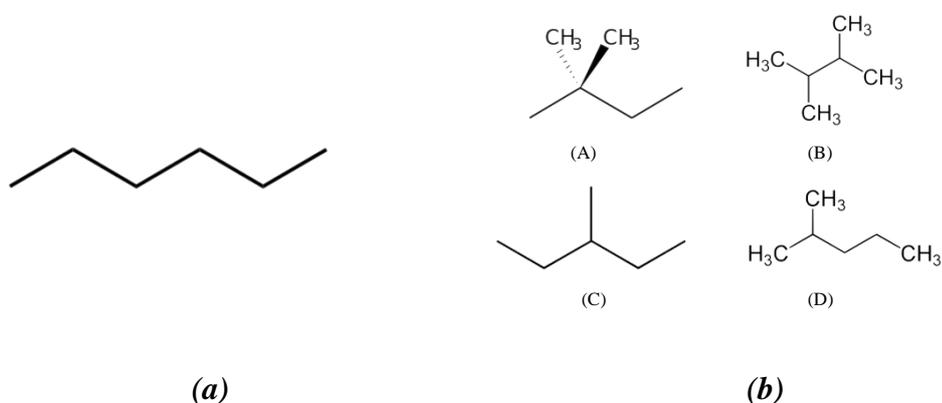
- El n-hexano puro se utiliza frecuentemente como solvente en los laboratorios y la Industria.
- El n-hexano se utiliza en la extracción de aceites y grasas tanto vegetales como animales, agentes limpiadores en la industria textil, en la imprenta, en la industria de muebles o en fabricación de calzado o piel, donde se usan pegamentos que contienen n-hexano [27-29].
- El n-hexano se usa mucho con fines comerciales en gasolinás, pegamentos de rápido secado o cemento de goma. La composición de estas sustancias se pueden determinar mediante cromatografía de gases, usando n-hexano como disolvente.
- El n-hexano se emplea además como líquido para termómetros de baja temperatura.

El n-hexano es tóxico, se puede absorber por inhalación, a través de la piel, los ojos y por ingestión. El 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 o en  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) sin sufrir efectos adversos al valor límite umbral del n-hexano en el aire, a la que pueden exponerse regularmente los trabajadores en una jornada laboral de 8 horas diarias y 40 horas semanales de 50 ppm [30].

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente y debería prestarse atención especial también a los organismos acuáticos. Mayores detalles al respecto se muestran en el anexo

IV. El n-hexano (figura 1.2a) según su estructura, es un hidrocarburo alifático que pertenece a la familia de los alcanos o parafinas. El hexano posee 4 isómeros (figura 1.2b), los cuales son: el 2,2-dimetilbutano (A), 2,3-dimetilbutano (B), 3-metilpentano (C) y el isohexano (D).

El n-hexano 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 [31].



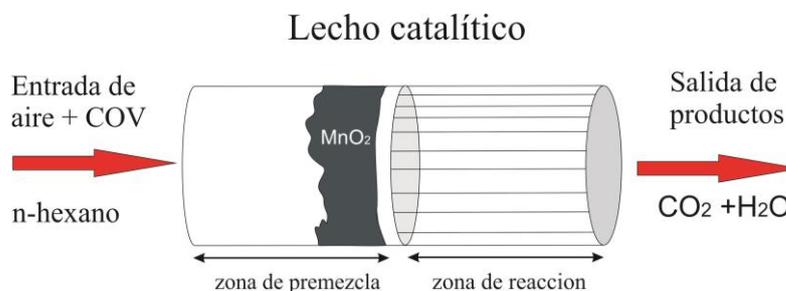
**Figura 1.2** (a) molécula de n-hexano, (b) isómeros del hexano.

### 1.3.-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, NOx). 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 [3].

La figura 1.3 muestra un esquema usual de un combustor catalítico, que consiste básicamente de un lecho catalítico por el que circula una corriente de aire/COV's premezclado. Por ejemplo un catalizador de óxido de manganeso (IV) utilizado para la oxidación catalítica de n-hexano a 200°C.



*Figura 1.3 Esquema de un combustor catalítico[3].*

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's 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. En este trabajo, el catalizador se encuentra en un reactor de lecho fijo, que opera a presión atmosférica y en condiciones de minimización de los procesos de transferencia de materia (difusión externa e interna).

#### **1.4.- Óxidos metálicos simples como catalizadores**

Los catalizadores de óxidos metálicos están definidos como aquellos óxidos de los metales correspondientes a los grupos 3 a 12 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 por azufre y su bajo costo. [3].

Los óxidos metálicos se clasifican de varias formas. Según Golodets [32] 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 y alcalinotérreos como Sc, Ti, V, Cr, Mn, los actínidos Ge, In, Sn Zn y el 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.

Son los óxidos de estabilidad intermedia los que permiten obtener los mejores catalizadores de acuerdo al principio del “volcano plot”, que representa la fuerza intermedia de adsorción necesaria para la asegurar los tiempos de residencia necesarios para realizar el proceso catalítico [32].

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 [32].

- **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. [33] 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.

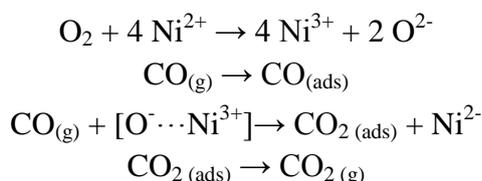
- **Aislantes**

Los aislantes tienen muy baja conductividad debido a la estricta estequiometría de la relación metal - oxígeno 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  $SiO_2$ ) [32].

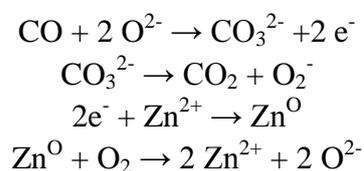
Los óxidos tipo “p” son desde este punto de vista los más activos pues la adsorción del O ocurre más fácilmente debido a que los electrones pueden ser removidos con facilidad

de los cationes metálicos para formar especies activas como O<sup>-</sup> 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 [34]:

***Mecanismo sobre NiO ocurre via O<sup>-</sup>***



***Mecanismo sobre ZnO ocurre via el O<sup>2-</sup> de la celda***



En la última reacción se regenera el oxígeno de la estructura de celda. En general, una actividad oxidante alta requiere que los iones metálicos puedan asumir más 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) [35].

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<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y NiO [35].

El óxido de manganeso es un material que ha sido ampliamente estudiado en los últimos años en la oxidación de COV's [36] ya sea como óxido individual o dopado con algunos aditivos para mejorar su eficiencia. Por ejemplo Lahousse y col comparan la actividad del γ-MnO<sub>2</sub> con Pt/TiO<sub>2</sub> en la eliminación del benceno, etilacetato y n-hexano [37] y muestra que el óxido metálico es más eficiente e incluso es menos sensible al efecto de las interferencias entre los COV's de una mezcla reaccionante; Gandía y col. han estudiado la eficiencia de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> operando en exceso de oxígeno a temperaturas menores de 400 °C dopados con aditivos ácidos y básicos en la combustión de la acetona y MEK

[38] 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. El acoplamiento de iones Mn en diferentes estados de oxidación con otros iones metálicos con el fin de formar estructura sólida de red tridimensional estable se reivindican para explicar la mejora de las transiciones electrónica d-d y paramagnetismo [16].

El óxido de cerio es un buen sistema de almacenamiento de oxígeno y la incorporación de iones de valencia variables en celdas de ceria han mejorado la movilidad de oxígeno y la estabilidad en las reacciones de oxidación de COV's. Los óxidos mixtos de Ce-Mn, debido a la influencia de los iones añadidos sobre la química de defectos [20] se han convertido en catalizadores muy activos para la oxidación total de etanol [21], clorobenceno [22] y 2,4,6 triclorofenol [23]. Los resultados revelaron que la actividad catalítica parece estar fuertemente afectado por las propiedades redox, la movilidad de oxígeno en el óxido, el método de preparación, la composición metálica del catalizador en la fase activa, entre otros factores.

### **1.5 Método de coprecipitación**

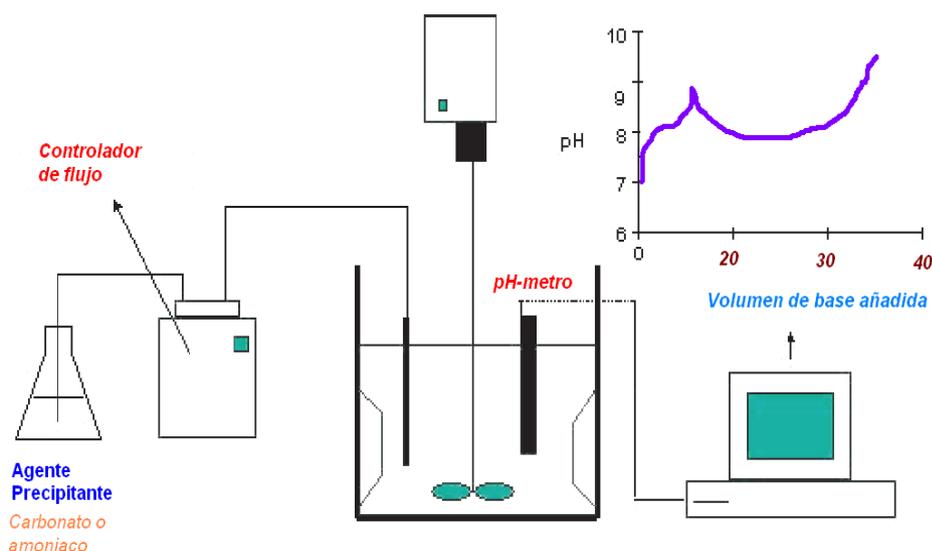
En la coprecipitación de una fase asociando dos (o varios) elementos, si uno de ellos está contenido en un anión y el segundo en un catión, el precipitado tendrá una composición fija o por lo menos una composición muy inflexible. Si ambos son cationes (o ambos aniones) la característica de las reacciones con un anión común (o catión) de la solución, la constante de solubilidad, y los valores de supersaturación serán todos diferentes, y las propiedades del precipitado cambiarán con el tiempo [16].

Consecuentemente, la coprecipitación no produce en general precipitados homogéneos. La dispersión del precipitado cambia con el grado de supersaturación y su evolución durante la precipitación. Muchos procedimientos se han usado para la precipitación y coprecipitación. Un simple método es adicionar gotas prudentes de la solución que contiene el componente activo a la solución precipitante, o viceversa como es el caso en la preparación másica de la Ce-Pr [16].

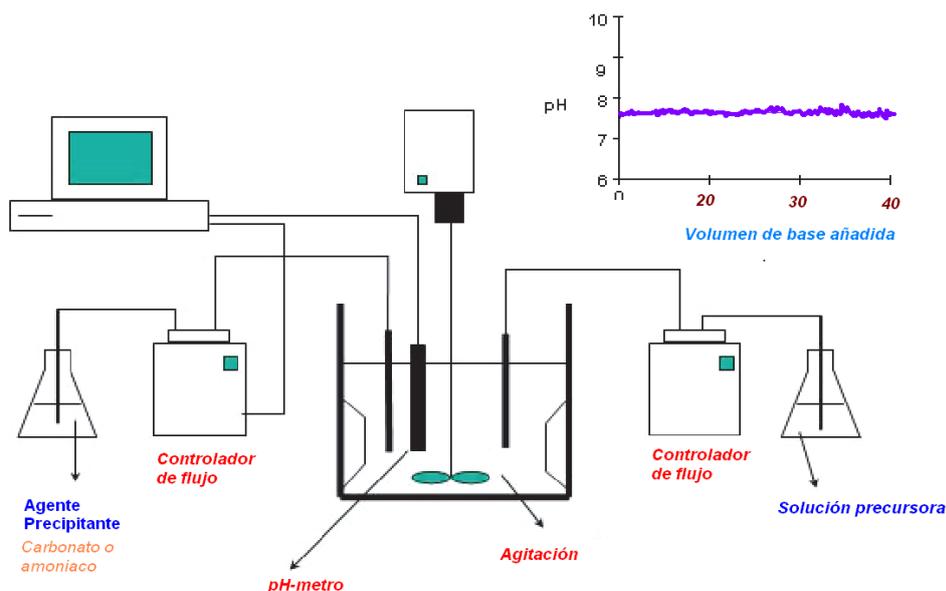
Ahí está una pequeña diferencia entre aquellos procedimientos inversos. En ambos casos la alta supersaturación puede ser producida localmente, si la constante de solubilidad es baja,

conduciendo a precipitados finos. Si la redisolución no tiene lugar en el inicio del proceso, cuando la agitación dispersa el precipitado en el líquido. En ambos casos, los cambios continuos de concentración a lo largo del proceso de precipitación resultan en un producto no homogéneo.

El método de preparación de las muestras másicas de Ce-Mn ha sido el de coprecipitación a pH constante [26] (Figura 1.4), como una variante al método de coprecipitación a pH controlado [11, 39-40]. El método a pH controlado (Figura 1.5) consiste en la adición del agente precipitante (comúnmente carbonato de sodio o amoníaco) hasta llegar a un pH adecuado para la precipitación completa. Sin embargo, la precipitación de los carbonatos u óxidos según este método no es uniforme ni ocurre de manera controlada debido a la diferente cinética de precipitación entre el cerio y manganeso [41-42].



**Figura 1.4** Sistema de precipitación a pH controlado. Notamos que el pH varía en el transcurso de la precipitación.



*Figura 1.5. Sistema de precipitación a pH constante. En este método el pH no se modifica apreciablemente en el transcurso de la precipitación [26].*

## 1.6 Método de autocombustión

El método de autocombustión se relaciona con los procesos en los cuales un compuesto orgánico encapsula las partículas metálicas al punto de lograr un aumento brusco en la viscosidad del sistema, formando un gel o resina. El mecanismo de formación de este gel no ha sido esclarecido satisfactoriamente pero se conoce que dependiendo de los cationes metálicos utilizados en la síntesis, el compuesto orgánico forma complejos con el metal [43], para luego ser sometidos a calcinación. Finalmente, el compuesto orgánico combustiona quedando como producto final el óxido correspondiente. Dos agentes de combustión fueron utilizados en este trabajo: etilenglicol (Método EG) y ácido cítrico (Método CIT), considerando su amplia aplicación en la literatura [44-48].

En 1967, Muir y col. [49] desarrollaron el proceso de autocombustión en estado sólido que comenzó a implementarse como método de síntesis alternativo a las vías tradicionales. La síntesis por autocombustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, metálicos, vidrios y cementos. En este proceso se utiliza como fuente energética el calor liberado en la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso autosostenido. En algunos casos es preciso activar el proceso, ya que la entalpia de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el proceso se autopropague. Se

puede realizar de varias formas, una de las cuales es la adición de un combustible que pueda oxidarse con los reactivos de la síntesis.

La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible, modificando con ello las características de los productos obtenidos [50]. Los combustibles más utilizados son el tetraformato de triazina (TFTA,  $C_4H_{16}N_6O_2$ ), hidrazidas como la hidrazida maleica ( $C_4H_{16}N_6O_2$ ) y la carbohidrazida ( $CO(N_2H_3)_2$ ), urea ( $CON_2H_4$ ) y el ácido cítrico ( $C_6H_8O_7H_2O$ ). Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que libera durante la autocombustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, como de la morfología y composición de los productos obtenidos [51]. Otro factor importante a considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suelen utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción, y porque funden a bajas temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de descomposición del combustible.

## **CAPITULO II**

### **PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN Ce-Mn, Cu-Mn y Ce-Pr**

Los catalizadores se prepararon en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima). Básicamente, el método de preparación de los catalizadores másicos basados en Ce-Mn, fue el método de coprecipitación usando carbonato de sodio como agente precipitante a pH constante, para el caso de los catalizadores de Cu-Mn fue el método de autocombustión a partir de disoluciones precursoras de nitratos y por último los catalizadores de Ce-Pr fue preparado coprecipitación convencional usando como agente precipitante el amoníaco. A continuación se detalla el método de preparación utilizado para el caso de los óxidos simples y mixtos.

#### **2.1 Preparación de los catalizadores basados en óxidos mixtos**

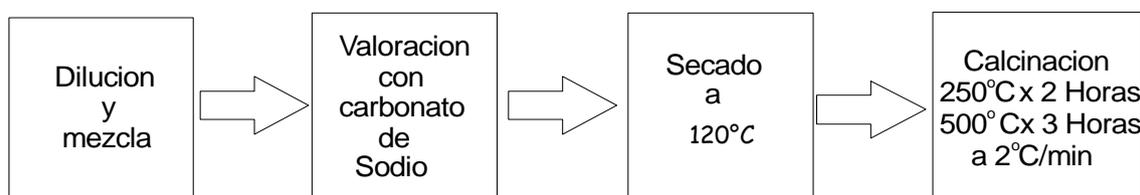
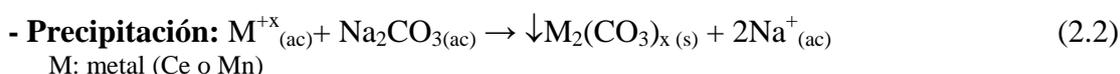
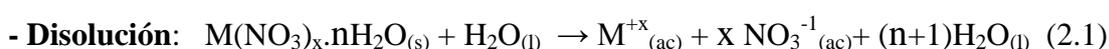
Se prepararon los óxidos mixtos de Ce-Mn y Ce-Pr por coprecipitación y los de Cu-Mn por el método de autocombustión y se realizó de la siguiente manera:

##### **2.1.1 Preparación de catalizadores basados en Ce-Mn**

Se aplicó una variante al método aplicado por Cadus y col. [25] donde se da diferentes muestras de  $Ce_{\alpha}Mn_{1-\alpha}O_2$  que fueron preparados variando el contenido molar relativo de Ce en el catalizador ( $\alpha$ ) de  $\alpha=0$  ( $MnO_2$ ) a  $\alpha=1$  ( $CeO_2$ ) por coprecipitación a pH constante ( $pH \approx 7.5$ ). Los precursores utilizados con los catalizadores másicos han sido: nitrato de cerio ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; 98,5 %, Merck), nitrato de manganeso ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ; 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 cerio (0,25 M) y nitrato de Mn (0,25M) y se mezclaron en las proporciones molares de Ce / (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 nitratos puros. Los caudales de la solución precursora y la solución precipitante de carbonato de sodio (carbonato de sodio, 0,25 M) fueron controlados de acuerdo a las cantidades estequiométricas que se requieren de carbonato para precipitar los iones de Ce (III) y Mn (II) como carbonatos simples. Posteriormente la suspensión resultante se separó en tres partes para dejarlas envejecer en un ambiente de

## CAPITULO II

nitrógeno, evitando que se formen óxidos de manganeso, por tiempos de 4, 18 y 24 horas. Luego, se lavó el precipitado cinco a más veces con agua desionizada, para evitar la presencia de los iones sodio, y se secó en una estufa a 120 °C por 24 h y haciendo una rampa de calentamiento de 2°C/min se calcinó en 2 etapas: primero a 250°C durante 2 h, y luego a 500°C durante 3 h, con una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto. Adicionalmente los óxidos puros de CeO<sub>2</sub> y MnO<sub>x</sub> se han preparado utilizando el mismo procedimiento (figura 2.1). Finalmente las muestras se tamizaron hasta obtener partículas de tamaño igual o menor a 150 µm. Se muestran las reacciones químicas relacionadas:



**Figura 2.1.** Esquema experimental de la preparación de los catalizadores basados en Ce-Mn .

### 2.1.2 Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn [44]

Se prepararon óxidos mixtos de Cu y Mn por el método de autocombustión donde los materiales de partida fueron los siguientes: Nitrato de cobre (II) trihidratado, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 99,5% (Merck, PF=241,60 g/mol). Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 98,5% (Merck, PF=251,01 g/mol). Etilenglicol, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 99,5% (Merck, PF=62,07 g/mol). Ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> 15M (Merck, PF=63 g/mol). Ácido cítrico, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 99,5% (Scharlau, PF=192,13g/mol). Los óxidos mixtos de Cu-Mn fueron preparados por el método de autocombustión, método por el cual un compuesto orgánico encapsula las partículas metálicas al punto de lograr un aumento brusco en la viscosidad del sistema formando un gel o resina; los cationes metálicos son complejados y quedan atrapados en este gel o resina, para luego ser sometidos a calcinación. Finalmente, el compuesto orgánico combustiona quedando como producto final el óxido correspondiente. Dos agentes de combustión fueron utilizados en este método: etilenglicol (EG) y ácido cítrico (CIT).



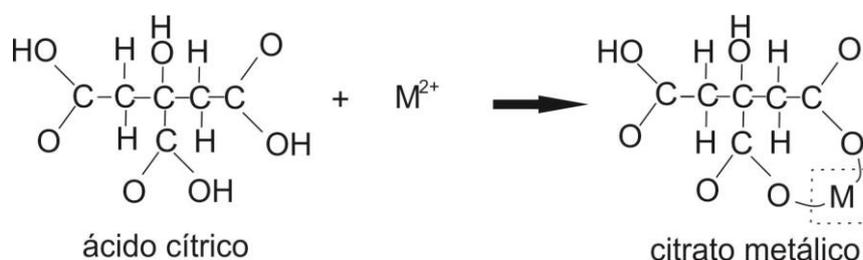
## B) Método Ácido Cítrico ( CIT )

Se disolvió las sales metálicas en cantidades específicas (**tabla 2.2**) y el ácido cítrico en 150 mL de agua. Se mantuvo en reflujo por 2 horas a 80°C. Se evaporó a la misma temperatura hasta formación del gel. Se secó a 105°C por 18 horas. Se calcinó con una rampa de 5°C/min hasta 500°C, y luego por 2 horas más.

**Tabla 2.2** Cantidades molares de los componentes metálicos utilizado en la preparación por el método CIT\*

Catalizador	n <sub>Cu</sub> (moles)	n <sub>Mn</sub> (moles)	*n <sub>ac. Cit.</sub> (moles)	Relación molar n <sub>Cu</sub> /n <sub>Mn</sub>
CuO <sub>x</sub>	0,005	---	0,005	1:0
MnO <sub>x</sub>	---	0,005	0,005	0:1
Cu1Mn1	0,005	0,005	0,010	1:1
Cu1Mn2	0,005	0,010	0,015	1:2
Cu2Mn1	0,010	0,005	0,015	2:1
Cu1Mn3	0,003	0,008	0,010	1:3
Cu3Mn1	0,008	0,003	0,010	3:1

\*moles totales de metal= moles de citrato [51].



**Figura 2.3.** Mecanismo de reacción del proceso con ácido cítrico [52].

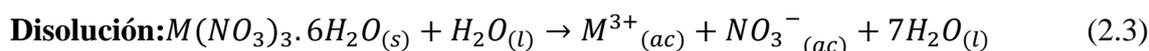
En la figura 2.3 se observa la formación de los enlaces de coordinación entre el ácido cítrico y los cationes metálicos [52], la formación del óxido se realiza a partir del complejo citrato.

### 2.1.3 Preparación de catalizadores basados en Ce-Pr [16]

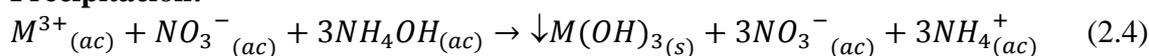
Los reactivos utilizados con los catalizadores másicos han sido: nitrato de cerio ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ ) Aldrich 99.99% de pureza), nitrato de prasodimio ( $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ ) Aldrich 99.99% de pureza) y amoniac (NH<sub>3</sub>, Merck 99% de pureza).

## CAPITULO II

Los óxidos mixtos Cerio-Praseodimio ( $Ce_xPr_{1-x}O_2$ ,  $x=0.1, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65, 0.8$  y  $0.9$ ) fueron preparados mediante el método de coprecipitación usando nitrato de ceria y nitrato de praseodimio como precursores y amoníaco como agente precipitante. Las cantidades requeridas de cada precursor fueron disueltas en agua desionizada y se mezclaron volúmenes en la proporción de los catalizadores deseados. Luego, se agregó amoníaco gota a gota hasta que se complete la precipitación ( $pH \approx 9$ ). La pasta mixta óxido/hidróxido acumulada fue recuperada por filtración a vacío. El precipitado se secó en el horno a  $110^\circ C$  por 24h, luego se calcinó con una rampa de  $2^\circ C/min$  hasta  $500^\circ C$  manteniendo esta temperatura constante durante 1 hora, finalmente, las muestras se tamizaron hasta obtener partículas de tamaño igual o menor a  $150 \mu m$ . Las reacciones químicas o procesos físicos que ocurren en cada etapa se muestran a continuación, donde M puede ser Ce y/o Pr:



**Precipitación:**



### 2.2 Preparación de catalizadores basados en óxidos simples

Se prepararon los óxidos simples del sistema Ce-Mn (cuando  $\alpha=0$  y  $\alpha=1$ ) y Ce-Pr (cuando  $x=0$  y  $x=1$ ) por coprecipitación y los del sistema Cu-Mn por el método de autocombustión (ver tabla 1 y tabla 2) siguiendo la misma preparación de los óxidos mixtos correspondientes a cada sistema.

## **CAPÍTULO III**

### **CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante las siguientes técnicas:

#### **1.- Análisis de difracción de rayos X (XRD)**

El equipo usado fue un RIGAKU modelo Miniflex con tubo de cobre y filtro de níquel, los ensayos se realizaron con 30kV y 15mA; se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación  $\text{CuK}_\alpha$  del ánodo de cobre y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 5 y 100° a una velocidad de 0.04 °/s.

#### **2.- Análisis de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ (técnica BET)**

Las isothermas de sorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) se determinaron mediante un equipo Micromeritics GEMINI-VII (serie t), utilizando  $\text{N}_2$  como gas de adsorción y He como gas de dilución y arrastre; previo a las mediciones, los catalizadores fueron desgasificados en una corriente de He a 250°C durante 2h para limpiar las superficies de impurezas y partículas que pudieran bloquear los poros de las muestras.

#### **3.- Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)**

Los experimentos se realizaron en un instrumento Thermo Finnigan TPDRO 1100, en un reactor de lecho fijo, usando 25 mg de catalizador bajo atmósfera de hidrógeno diluido (5%  $\text{H}_2$  en He) y con una rampa de calentamiento de 30 hasta 900 °C a razón de 10 °C / min. La calibración se llevó cabo utilizando CuO para cuantificar los resultados de TPR y estimar los estados de oxidación de los catalizadores.

#### **4.-Análisis por termogravimetría (TGA)**

Estas medidas se han llevado a cabo mediante un equipo de la marca Mettler Toledo TGA 851e SF/1100°C (TGA, "Termogravimetric Analyzer"), con una disposición de temperatura máxima de 1100°C, precisión de  $\pm 0.25^\circ\text{C}$  y sensibilidad de 1 $\mu\text{g}$ , 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 0,010g de catalizador en atmosfera de aire utilizando una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Se realizó termogramas para el mejor catalizador ( $\alpha=0.67$ ) y para  $\alpha=0.5$  y  $\alpha=0.3$ , cuya cantidad de muestra fue de 30-50mg sobre un crisol a una atmosfera de aire empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min. Esta técnica se ha utilizado fundamentalmente para restablecer la temperatura óptima de calcinación para los catalizadores sin calcinar.

### 5.- Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los espectros de fotoelectrones (XPS) del catalizador de referencia, fueron adquiridas con un espectrómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones semiesférica y una fuente de rayos X de Al K $\alpha$ 1 ( $h\nu = 1486,6$  eV,  $1$  eV =  $1,6302 \times 10^{-19}$  J) 120 W. Las muestras de polvo se colocaron en una cámara de pretratamiento y se desgasificaron a 573 K. Todas las energías de enlace (BE) se refiere a Al 2p línea en 74,5 eV.

### 3.1 Caracterización de catalizadores basados en Ce-Mn tanto en óxidos simples y mixtos.

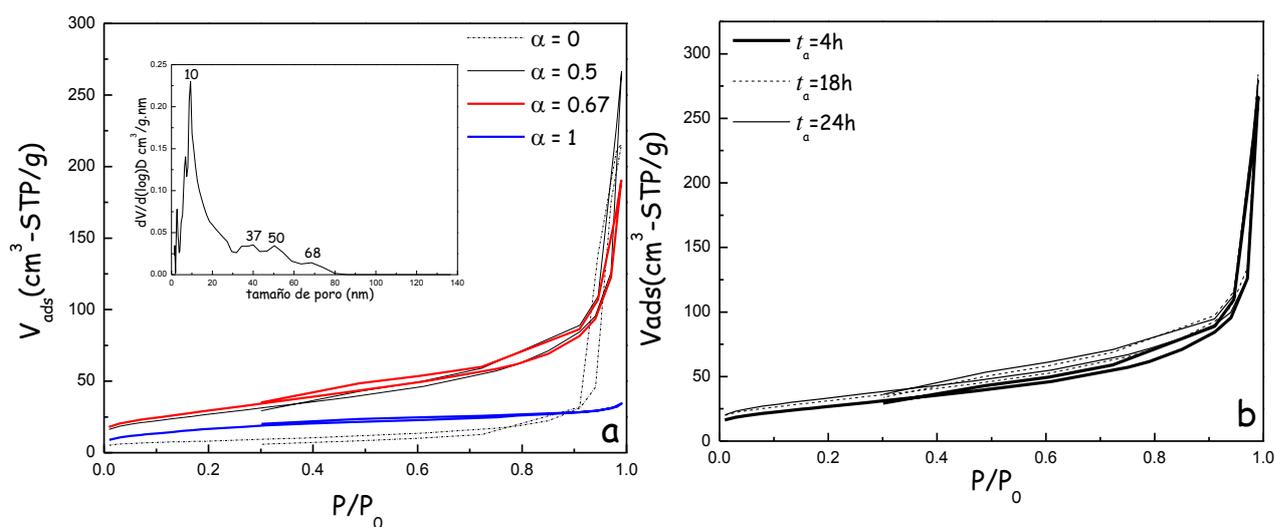
#### A.-Análisis por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

Las isothermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores basados en óxidos de Ce <sub>$\alpha$</sub> Mn<sub>1- $\alpha$</sub> O<sub>2</sub>, con diferentes composiciones, ( $\alpha$  entre 0 y 1, con  $\alpha=0$  y  $\alpha=1$  para MnO<sub>x</sub> y CeO<sub>2</sub>, respectivamente) y tiempos de envejecimiento ( $t_e$ ) se observa en la figura 3.1a y figura 3.1b, respectivamente. Todas las isothermas de sorción de N<sub>2</sub> corresponden al tipo I (según clasificación IUPAC), para CeO<sub>2</sub> puro, con superficies preferentemente microporosas y al tipo IV (IUPAC), para las demás muestras, con texturas micro-mesoporosas con alta presencia de mesoporosidad. En general, se observa que los bucles de histéresis en las curvas de sorción de N<sub>2</sub> corresponden al tipo H1 en la que las curvas de adsorción y desorción son muy cercanas, probablemente debido a la presencia de poros cilíndricos con una amplia gama de diámetros, de 10 a 68 nm, por la aproximación BJH (Barrett-Joyner-Halenda), que se aprecia en el gráfico de la Figura 3.1a.

El aumento del tiempo de envejecimiento aparentemente no ejerció influencia sobre la forma y tamaño de los poros (figura 3.1b). Independientemente de la composición y del tiempo de envejecimiento, los óxidos mixtos han presentado mayor área que sus homólogos basados en óxidos simples debido a su mayor contenido de cerio (tabla 3.1).

El mayor tiempo de envejecimiento ( $t_e$ ) ha permitido aumentar el área superficial de los óxidos, por ejemplo, de la tabla 3.1, las muestras Ce/(Ce+Mn)=0.5 con  $t_e$  de 4 h, 18 h y 24 h, presentaron superficies de 96.4, 111.1 y 118.6 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Esto se observa más claramente en la figura 3.2a para los demás tiempos de envejecimiento, que posiblemente se deba a la cristalinidad de los catalizadores.

## CAPITULO III



**Figura 3.1** (a) Isotermas de sorción de 2 de la muestra con  $t_e=4h$ , (b) con diferente  $t_e$  para la muestra con  $\alpha=0.5$

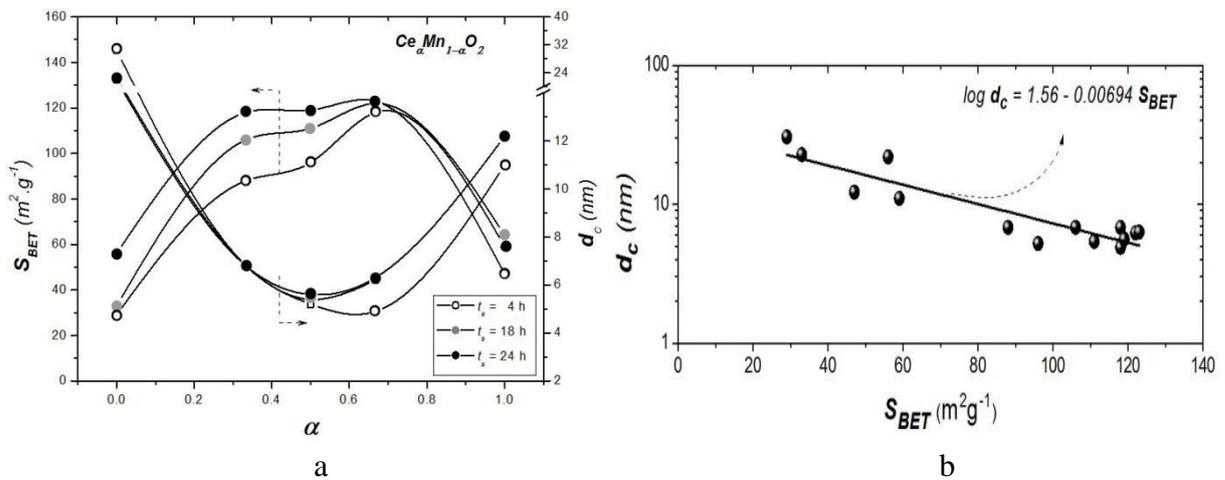
**Tabla 3.1.** Superficie específica ( $S_{BET}$ ) y tamaño de la cristalita ( $d$ ) de las muestras preparadas en este trabajo con tiempo de envejecimiento ( $t_e$ ) de 4, 18 y 24 h.

Muestras	$t_e$ (h)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$d$ (nm)*
$MnO_x$	4	30.4	30.5
$Ce_{0.33}Mn_{0.67}O_2$	4	88.3	6.8
$Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	4	96.4	5.2
$Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$	4	117.6	4.9
$CeO_2$	4	59.1	11.0
$MnO_x$	18	32.5	22.7
$Ce_{0.33}Mn_{0.67}O_2$	18	105.6	6.8
$Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	18	111.0	5.4
$Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$	18	121.9	6.2
$CeO_2$	18	63.5	-
$MnO_x$	24	55.5	21.9
$Ce_{0.33}Mn_{0.67}O_2$	24	118.1	6.8
$Ce_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	24	118.6	5.6
$Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$	24	123.4	6.3
$CeO_2$	24	46.5	12.2
$MnO_x$ **	24	30.4	-
$Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$ (350) ***	24	93.4	-
$Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$ (450) ***	24	117.4	-
$Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$ (550) ***	24	92.0	-

\*Evaluado por la ecuación de Scherrer de las señales más intensas del XRD.

\*\* Muestra antes de testear.

\*\*\* Muestras calcinadas a 350, 450, y 550 °C por 3h en aire estático.



**Figura 3.2** (a) Dependencia del área superficial específica de los óxidos metálicos para diferentes  $t_c$ , (b) Correlación del tamaño promedio de la cristalita de las muestras con la superficial específica (BET)

Se evaluó también la superficie específica para las muestras con diferentes temperaturas de calcinación. Se observó que con el aumento de la temperatura sólo hubo un ligero cambio en la superficie específica. Por ejemplo, para las muestras  $Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$  ( $\alpha=0.67$ ) con  $t_c = 24$ h, y temperaturas de calcinación de 350, 450 y 550°C por 3h, las superficies fueron 93.4, 117.4 y 92 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. El aumento de 350 a 450 °C es el esperado debido a la sinterización de partículas pero a 550 °C la superficie disminuye debido posiblemente a procesos de cambio fásico en los óxidos de manganeso [20].

El valor máximo de la superficie (123.4 m<sup>2</sup>/g) se obtuvo con la muestra ( $\alpha=0.67, t_c=24$ h), siguiendo dos etapas de tratamiento: el primero fue a 250 °C durante 2 h y después a 550 °C durante 3 h, con una rampa de calentamiento de 2°C por min. Esto podría ser debido al efecto de la primera etapa a 250°C, que permitió la eliminación de las especies de NO<sub>x</sub> y una formación lenta de la fase activa [53].

El análisis del tamaño de poro mediante el método de Barrett-Joyner – Halenda (BJH) nos muestra que el tiempo de envejecimiento provoca una disminución en el tamaño de poro en los óxidos resultantes, debido posiblemente a los procesos de nucleación y crecimiento cristalino dentro de los poros iniciales. De los óxidos puros, el MnO<sub>x</sub> presenta un mayor tamaño de poro que el CeO<sub>2</sub> debido a las modificaciones estructurales que presenta en

## CAPITULO III

MnO<sub>x</sub> en los diferentes estados de oxidación y los consiguientes defectos, en comparación con el CeO<sub>2</sub> cristalino (tabla 3.2) [5].

**Tabla 3.2.** *Tamaño de poro (nm) por el método BJH en la banda de desorción con los tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h.*

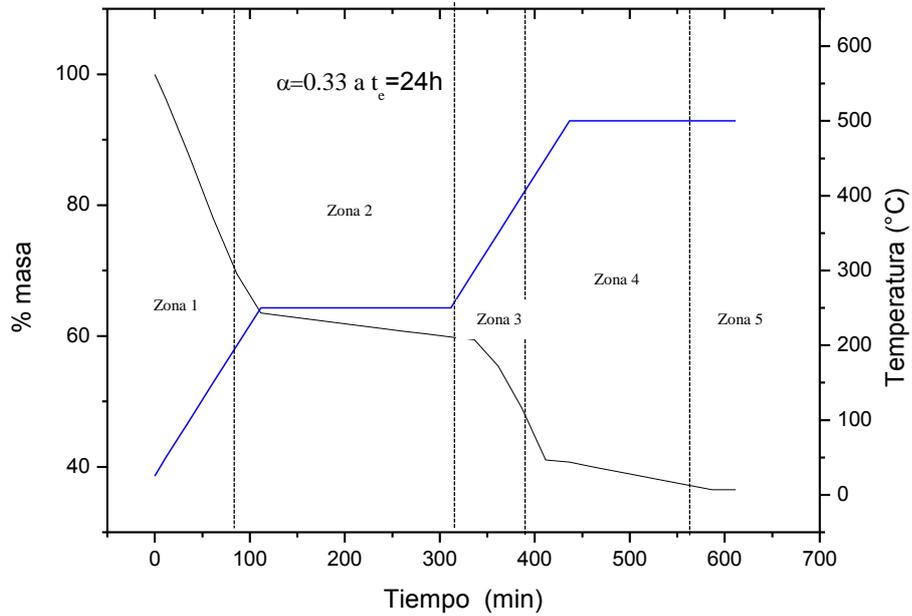
Tiempo de envejecimiento	4h	18h	24h
MnO <sub>x</sub>	27.1	26.3	15.3
$\alpha = 0.67$	8.4	7.0	6.1
$\alpha = 0.50$	12.5	11.3	11.2
$\alpha = 0.33$	18.6	14.1	15.8
CeO <sub>2</sub>	5.1	4.9	5.2

### B. Análisis termogravimétrico (TGA)

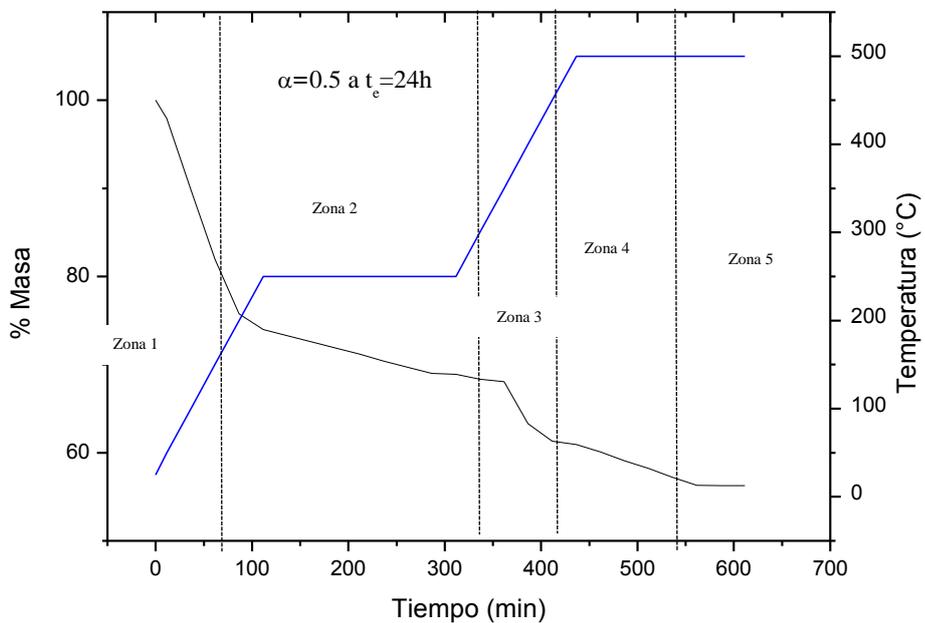
Se realizó un análisis termogravimétrico de las muestras mixtas de  $\alpha = 0.67$ ,  $\alpha = 0.50$  y  $\alpha = 0.33$  con  $t_e = 24h$  en presencia de aire para comprobar las especies químicas formadas durante los tratamientos térmicos durante la calcinación de 250°C por 2 horas y 500°C por 3 horas, empleando una rampa de calentamiento a 2°C por minuto. En la figura 3.3 se presenta el termograma de CeMn ( $\alpha = 0.33$  a  $t_e = 24h$ ), se observa que inicialmente hasta 250°C se produce una pérdida de 36.5% del total que se puede atribuir a la pérdida de agua (zona 1). Durante las 2 horas que se mantuvo la temperatura a 250°C se aprecia una disminución pronunciada de masa con una pérdida de 3.68% del total (zona 2). El paso a temperaturas más altas, hasta 500°C, provoca otra pérdida pronunciada de masa del 18.7% del total (zona 3) debido a la formación del óxido y durante la 2 horas que dura la calcinación se aprecia una disminución de la masa de 0.7% del total manteniéndose estable 20 min antes de la calcinación.

En la figura 3.4 se presenta el termograma de CeMn ( $\alpha = 0.5$  a  $t_e = 24h$ ), se observa que inicialmente hasta 250°C se produce una pérdida de 26% del total que se puede atribuir a la pérdida de agua (zona 1). Durante las 2 horas que se mantuvo la temperatura a 250°C se aprecia una disminución pronunciada de masa con una pérdida de 5.1% del total (zona 2). El paso a temperaturas más altas, hasta 500°C, provoca otra pérdida pronunciada de masa del 8% del total (zona 3) debido a la formación del óxido y durante la 2 horas que dura la calcinación se aprecia una disminución de la masa de 4.6% del total manteniéndose estable 35 min antes de la calcinación (zona 5).

### CAPITULO III



**Figura 3.3** Termograma del catalizador CeMn ( $\alpha=0.33$  a  $t_e=24h$ ) manteniendo a 250°C por 2 horas y 500°C por 3 horas.

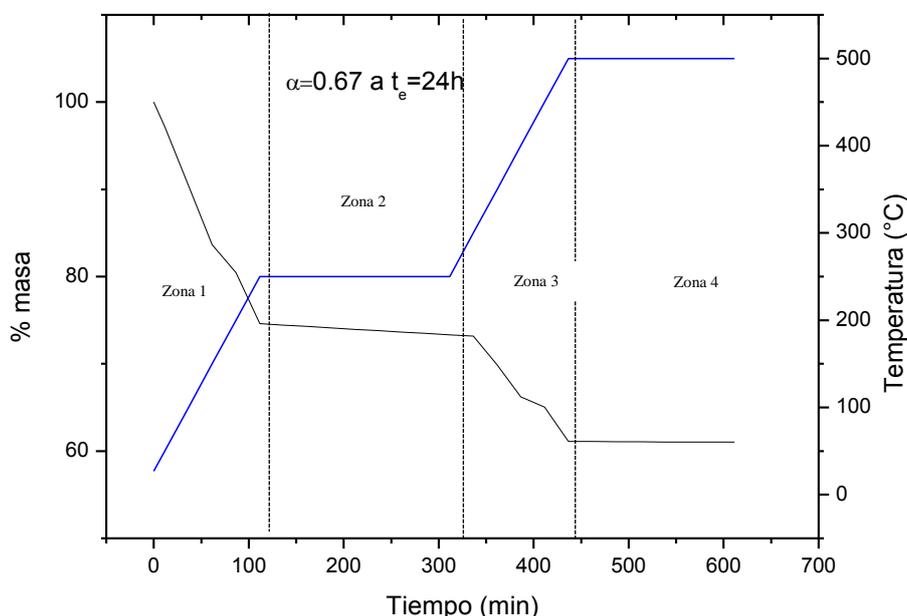


**Figura 3.4** Termograma del catalizador CeMn ( $\alpha=0.5$  a  $t_e=24h$ ) manteniendo a 250°C por 2 horas y 500°C por 3 horas.

Adicionalmente en la figura 3.5 se presenta el termograma de CeMn ( $\alpha = 0.67$  a  $t_e=24h$ ) y se observa que hay un cambio de pendiente hasta los 250°C (zona 1) produciéndose una

## CAPITULO III

perdida en masa de 16.4% del total que se puede atribuir a la deshidratación del material inicial y eliminación de nitratos remanentes de la solución precursora inicial. Durante las 2 horas que se mantuvo constante la temperatura a 250°C, no se aprecia una disminución no tan pronunciada de masa con una pérdida solo del 1.12% (zona 2). El paso a temperaturas más altas hasta 500°C, provoca otra pérdida pronunciada de masa de 12.1% (zona 3) debido a la formación del óxido y durante las 3 horas que dura la calcinación no se produce un cambio considerable en masa, lo que se puede atribuir a la formación de una especie estable a partir de los 500°C (Zona 4).



**Figura 3.5** Termograma del catalizador  $CeMn$  ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ) manteniendo a 250°C por 2 horas y 500°C por 3 horas.

### C.-Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de rayos X de los óxidos simples y mixtos de Ce-Mn, calcinados y con tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h se muestran en las figura 3.6, 3.7 y 3.8, respectivamente. Si tomamos como caso los catalizadores con  $t_e=4h$ , la muestra pura  $CeO_2$  ( $\alpha = 1$ ) presenta picos de difracción a 28.6°, 32.9°, 47.4° y 56.5° (JCDS 34-0394), correspondiente a la forma cerianita con una estructura de tipo fluorita. Para el óxido puro de manganeso ( $\alpha = 0$ ) se han presentado picos típicos correspondientes a  $Mn_2O_3$  (JCDS

## CAPITULO III

33-0900),  $Mn_3O_4$  (JCDS 80-0382), y  $MnO_2$  (JCDS 24-0735), que significa que la muestra de óxido de Mn se presenta en diferentes estados de oxidación.

En el caso de la manganesa pura, el difractograma ha presentado 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 difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos no han presentado los picos de difracción correspondientes a la manganesa pura. La evolución de los difractogramas del sistema mixto al incrementarse el contenido del óxido de Mn, la inclusión del Mn en la estructura de la fluorita y la ausencia de fases segregadas es un indicio de la formación del óxido mixto y de una fuerte interacción metálica [54-55]. El aumento del tiempo de envejecimiento no ha modificado sustancialmente el perfil de los difractogramas de las muestras [25].

El difractograma de los óxidos mixtos (de  $\alpha= 0.33$  a  $0.67$ ) mostraron picos de difracción correspondientes a la cerianita con una estructura similar a la fluorita, típica de la muestra pura  $CeO_2$  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 (figuras 3.2a y 3.2b). Por ejemplo aun mismo  $t_e=4h$  para  $\alpha = 0.33$  tiene un área superficial de  $88.3 \text{ m}^2/\text{g}$  y tiene un  $d= 6.8\text{nm}$  y para  $\alpha = 0.67$  tiene un área de  $117.6 \text{ m}^2/\text{g}$  y tiene un  $d=4.9\text{nm}$

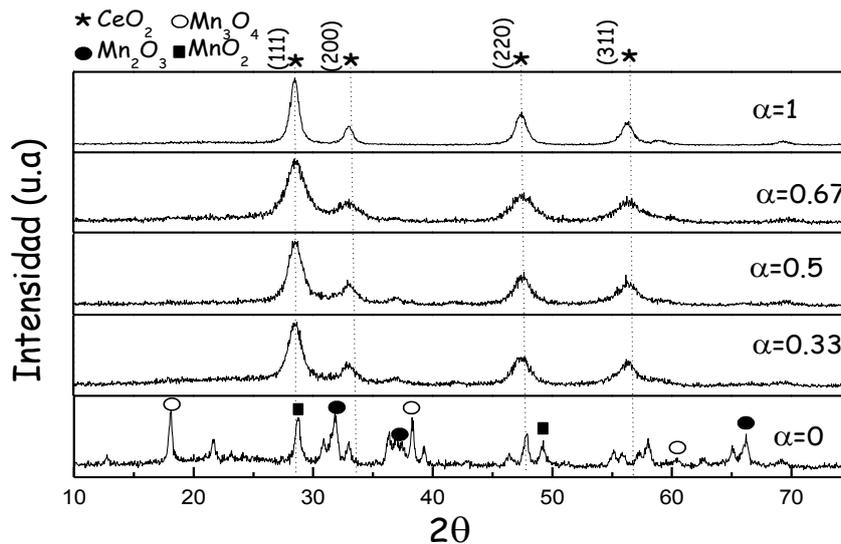


Figura 3.6 Difractogramas de los catalizadores con  $t_e=4$  h.

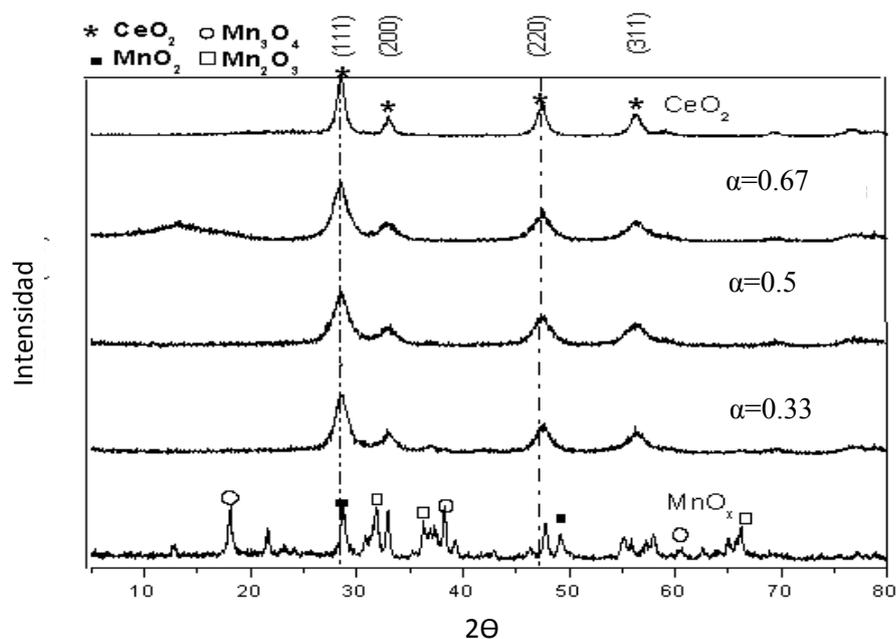


Figura 3.7 Difractogramas de los catalizadores con  $t_e=18$  h.

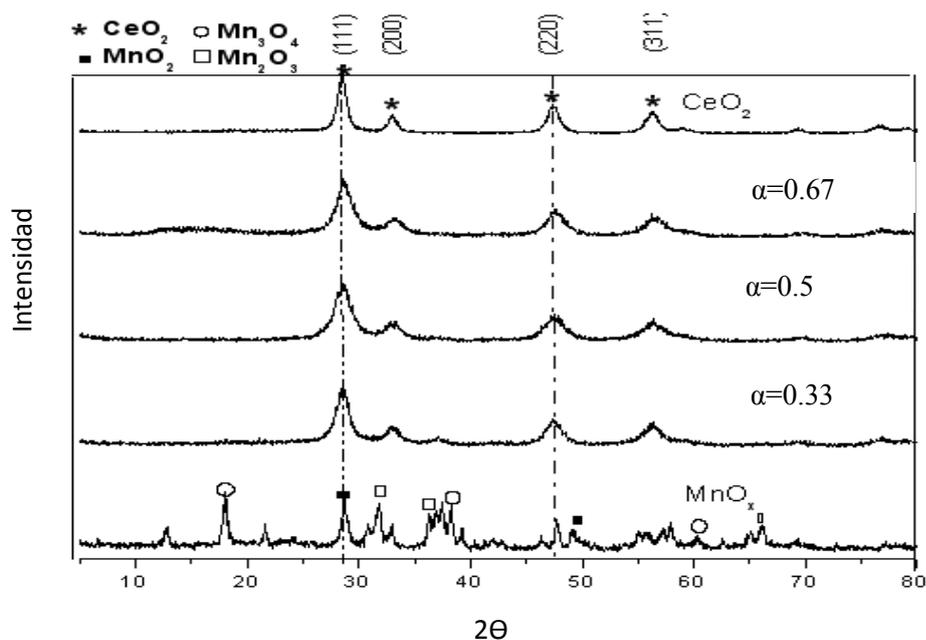


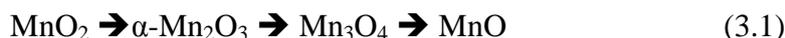
Figura 3.8 Difractogramas de los catalizadores con  $t_e=24$  h.

#### D.-Análisis por reducción a temperatura programada (TPR)

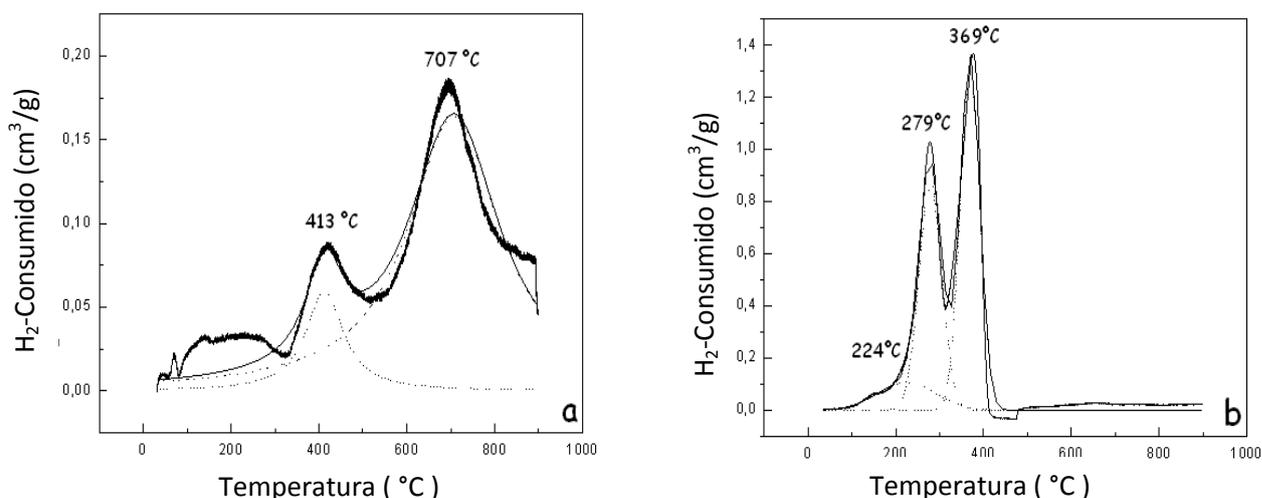
Los catalizadores se ensayaron mediante la técnica de TPR para obtener conocimiento acerca de la influencia de la composición metálica en las propiedades redox de muestras y cómo el enriquecimiento de un componente en la estructura de óxido mixto contribuiría en la formación del material compuesto bimetalico.

**Óxidos simples: CeO<sub>2</sub> and MnO<sub>x</sub>**

Debido a que el comportamiento de los óxidos mixtos es muy sensible a las condiciones iniciales de preparación, un estudio detallado a los picos de los termogramas de los óxidos simples se llevaron a cabo por deconvolution (herramienta usada en el programa origin pro 8). Los resultados de las mediciones H<sub>2</sub>-TPR de CeO<sub>2</sub> puro y muestras MnO<sub>x</sub> con t<sub>e</sub>=4 h se presentan en la figura 3.9. Como se observa en la figura 3.9a, el perfil de TPR de CeO<sub>2</sub> muestra dos picos característicos en el intervalo de 400 a 750 ° C, primero uno situado en 413 °C asociado con el consumo de Ce<sup>+4</sup> superficial no estequiométrica y la segunda situada a 707 ° C, atribuido a la reducción de Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup> en la fase másica, característico de una estructura cristalina tipo fluorita [56]. En el perfil de H<sub>2</sub>-TPR de MnO<sub>x</sub> (figura 3.9b) muy claramente representado por 3 picos de consumo de H<sub>2</sub>. Suponiendo que MnO es el estado de reducción final, es razonable considerar las siguientes etapas sucesivas de reducción como se informa en la literatura [56-57]:



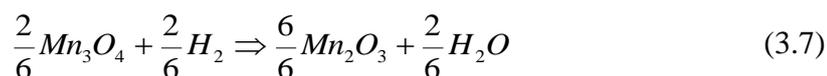
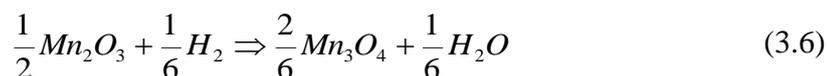
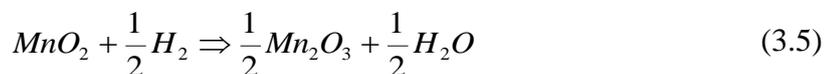
El consumo relativo de hidrógeno en cada etapa de reducción se presenta en la tabla 3.3. Las reacciones químicas completas de reducción correspondientes a los picos a las temperaturas 224(3.2), 279(3.3) y 369 °C(3.4), de la figura 3.9b son las siguientes :



**Figure 3.9** TPR of (a) CeO<sub>2</sub> and (b) MnO<sub>x</sub>, ambos preparados con t<sub>e</sub>=4 h.

## CAPITULO III

Cualitativamente se puede observar de las reacciones, que el consumo de H<sub>2</sub> tiene una relación de 1.5: 0.5: 1, considerando como material de partida, MnO<sub>2</sub>, fase más estable en la forma de β-MnO<sub>2</sub>. Los cálculos se muestran a continuación:



Donde la relación de H<sub>2</sub> consumido sería: 
$$\frac{n_{\text{H}_2}(1)}{1/2} = \frac{n_{\text{H}_2}(2)}{1/6} = \frac{n_{\text{H}_2}(3)}{2/6} \quad (3.8)$$

Multiplicado por 3 en el denominador, la relación de hidrogeno consumido para cada reacción tendríamos la relación 1.5: 0.5: 1. Sin embargo, de la tabla 3,3 se observa que la relación experimental de áreas es 0.24: 0.75: 1, indicando que inicialmente se ha producido poco MnO<sub>2</sub> y mayor cantidad de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, confirmando que la muestra inicial de MnO<sub>x</sub> no consiste en un solo óxido, sino en una mezcla de varios óxidos, tal como revela cualitativamente el análisis XRD (figura 3.6).

**Tabla 3.3.** Porcentaje de área de los picos de H<sub>2</sub> consumido en la muestra de MnO<sub>x</sub>.

Pico	Temperatura (°C)	Etapa de reducción	Área	% Área	Área relativa
1	224	MnO <sub>2</sub> → α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.712	11.9	0.24
2	279	α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	56.443	37.9	0.76
3	369	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → MnO	74.619	50.2	1

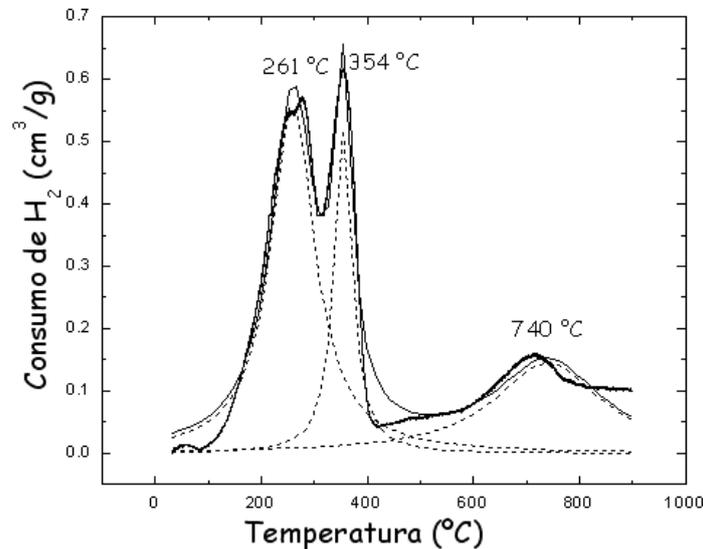
### Oxido mixtos:

Los termogramas H<sub>2</sub>-TPR de los óxidos mixtos α = 0.33, 0.5, y 0.67 con t<sub>e</sub>=4h, se muestran en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12, respectivamente. La interpretación de los termogramas H<sub>2</sub>-TPR de los óxidos mixtos, a diferencia con la del óxido simple de Mn, es más complicada, considerando la simultaneidad del proceso de reducción para el MnO<sub>x</sub> y CeO<sub>2</sub>.

La temperatura de reducción en promedio de las muestras mixtas empieza antes de la correspondiente a MnO<sub>x</sub>, en el rango de 200 a 750 °C con presencia en todos los casos de 3

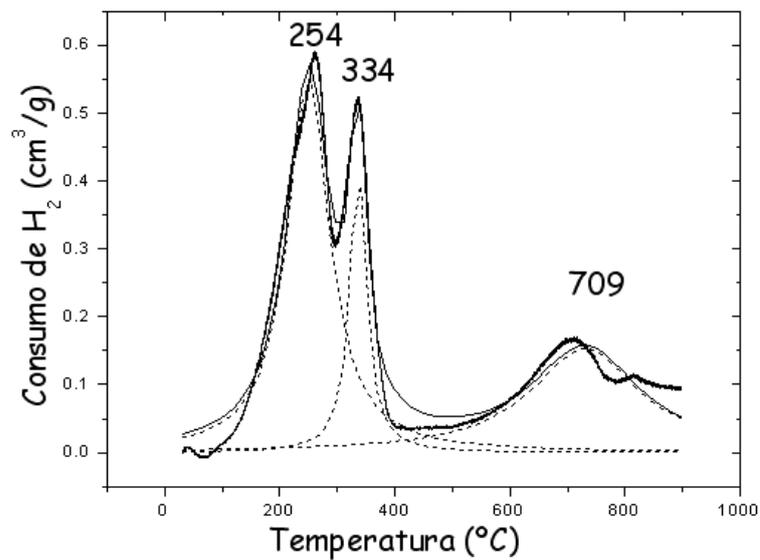
### CAPITULO III

picos superpuestos en donde hay dos picos anchos 229 a 275 °C y 300-354 °C respectivamente, similares a los obtenidos en la literatura [54,58].



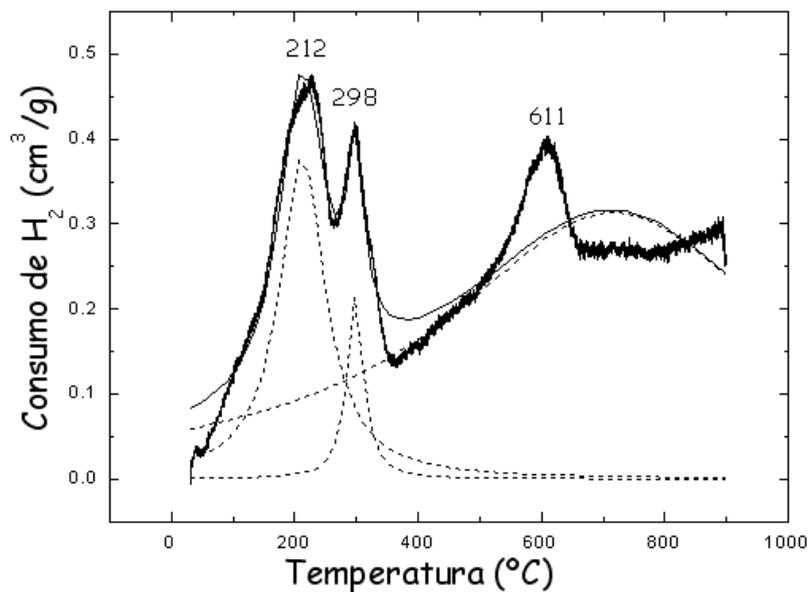
**Figura 3.10** TPR de  $\alpha = 0.33$  con  $t_e = 4$  h.

El primero se atribuye a las posiciones defectuosas de los iones  $\text{Mn}^{4+}$  en la superficie de la red de Ce y el segundo está relacionado con las especies  $\text{Mn}^{3+}$  [54]. Su reducción sería promovida por las especies vecinas de  $\text{Ce}^{+4}$ . Un pico observado en el perfil de H<sub>2</sub>-TPR para la muestra de  $\alpha = 0.67$  a temperatura alrededor de 600°C puede ser atribuido a la reducción de especies de oxígeno en  $\text{CeO}_2$  [59], mientras tanto también se observa que el pico desapareció gradualmente con el contenido de Mn. Un pequeño hombro observado en el primer pico,  $\alpha = 0.33$  (figura 3.10) revela que la reducción de iones  $\text{Mn}^{+4}$  se lleva a cabo por la probable presencia de dos especies:  $\text{Mn}^{+4}$  puro a temperaturas más altas y iones complejos de  $\text{Mn}^{+4}\text{-O-Ce}^{+4}$  a temperaturas más bajas, que representan muchas partículas dispersas de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{CeO}_2$  [54]. Un cambio sistemático de temperaturas de reducción a valores más bajos se observa con el aumento de contenido de Ce, es decir,  $\alpha$  (figura 3.13).



*Figura 3.11 TPR de  $\alpha=0.5$  con  $t_e=4$  h.*

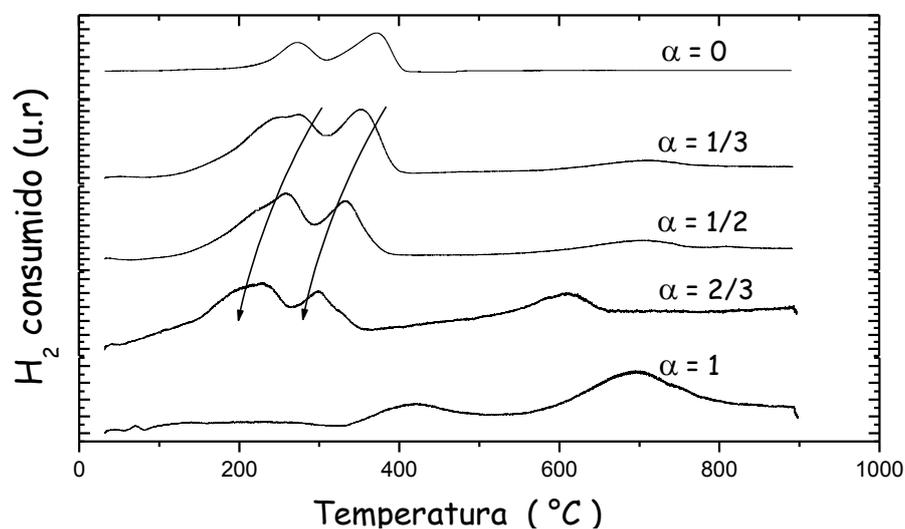
Como era de esperar, la adición de Ce en MnOx nos asegura el tránsito de electrones a un átomo de Mn, mejorando las propiedades de reducción del sistema mixto en relación con los óxidos simples y este comportamiento es consistente con la mejor reducibilidad asignado al óxido mixto con un mayor contenido de Ce ( $\alpha = 0.67$ ). Como se ha sugerido en algunos trabajos [56,60], la mejora de la capacidad de reducción de muestras ricas en Ce podría explicarse por el efecto de promoción de los iones estructurales de Ce<sup>+4</sup>, que a su vez, se reduce a las especies de Ce<sup>+3</sup>.



*Figura 3.12 TPR de  $\alpha=0.67$  con  $t_e=4$  h.*

## CAPITULO III

La evolución en los perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de bajo a alto contenido de Ce en las muestras de óxido mixto sugiere la ausencia de fases segregadas. Valores experimentales de consumos de H<sub>2</sub> para los óxidos mixtos han sido siempre superiores a los esperados teóricamente (calculados como el resultado de H<sub>2</sub>-consumido de óxidos simples) por ejemplo para  $\alpha = 0.5$  el consumo de H<sub>2</sub> por gramo de muestra fue de 74,7 cm<sup>3</sup>, diferente al calculado teóricamente que fue de 43,74 cm<sup>3</sup> (tabla 3.4). De manera análoga, este comportamiento se ha observado con el resto de muestras para otros tiempos de envejecimientos. Por tanto, los óxidos mixtos sintetizados en este trabajo, no constituyen una simple segregación física de los óxidos en diferentes estados de oxidación, confirmando los resultados obtenidos por el análisis XRD.

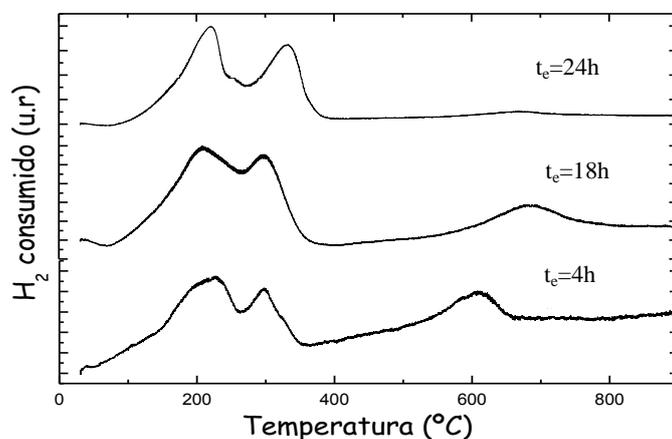


*Figura 3.13* Perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de los óxidos mixtos de Ce-Mn  $t_e=4h$ .

*Tabla 3.4.* Temperaturas de reducción y volúmenes de consumo de H<sub>2</sub> para los picos de reducción en el sistema mixto Ce-Mn.

Muestra	TPR (°C)	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /g	cm <sup>3</sup> total H <sub>2</sub> /g experimental	cm <sup>3</sup> total H <sub>2</sub> /g teórico
MnO <sub>x</sub>	279	31,7	93,5	-
	369	61,8		
$\alpha = 1/3$	261	56,6	90,6	56,24
	354	34		
$\alpha = 1/2$	254	47,3	74,7	43,74
	334	27,4		
$\alpha = 2/3$	212	29	38,9	33,70
	298	9,9		
CeO <sub>2</sub>	413	4,3	18,6	-
	707	14,3		

Además, se ha observado que el aumento del valor de  $t_e$  parece no afectar esencialmente la reducibilidad de las muestras de óxidos mixtos como se puede ver en la figura 3.14 para la muestra  $\alpha = 0.67$ .



**Figura 3.14** Perfiles de  $H_2$ -TPR de la muestra con  $\alpha=0.67$  con diferente  $t_e$ .

#### E.- Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Como referencia se obtuvo los resultados de XPS para la muestra con 4h de tiempo de envejecimiento y se resumen en la Tabla 3.5. El nivel básico  $Mn_{2p_{3/2}}$  en  $MnO_x$  a 642.2 eV da la evidencia de la presencia de las especies  $Mn^{+4}$  [61]. Esta energía de enlace (BE) disminuye muy ligeramente a 641.8 eV para  $\alpha=0.5$  y 641.9 eV para  $\alpha=0.33$ , probablemente atribuida a  $Mn^{+3}$ , así como  $Mn^{+2}$ , muy cerca unos de otros [61], pero en la muestra  $\alpha=0.67$ , BE aumenta a 642.4 eV, lo que indica una probable fuerte interacción entre el manganeso y óxidos de cerio [58]. La señal de  $Mn^{+3}$  fue más fuerte en las muestras de  $\alpha=0.33$  y  $\alpha=0.5$  mientras tanto para  $\alpha=0.67$ , la especie dominante fue  $Mn^{+4}$ . La BE correspondiente a  $O_{1s}$  en los óxidos mixtos también se mostró en la Tabla 3. Dos tipos de oxígeno superficial se pudieron observar, el primero en el rango de 529 a 530 eV asignado a celdas de  $O^{-2}$  y la segunda, en el rango de 531 a 532 eV relacionado con los defectos de iones oxígeno en la superficie, generalmente denotado como  $O_{\beta}$  [62-63]. Las relaciones de  $Ce/Ce+Mn$  o relación  $\alpha$ , observados por XPS representan un valor relativo de contenido de cerio en las capas superficiales del sólido ( $\alpha_{XPS}$ ). El valor  $\alpha_{XPS}$  aumentó bruscamente tan solo con un mínimo contenido de cerio en el sólido, obteniendo un valor del 50% mayor que el nominal para muestras con  $\alpha = 0.33, 0.5$  y  $0.67$ , como se muestra en la Tabla 3.5. Esto sugiere que los sitios de cerio son preferentemente posicionados en la superficie del sólido, en contraste con

## CAPITULO III

el bulk de las posiciones del Mn. Sin embargo, cuando el contenido de Ce es mayor, esta segregación de Ce hacia la superficie de los sólidos disminuye, disminuyendo así la relación de  $\alpha_{\text{XPS}}/\alpha_{\text{ratio}}$ . De hecho, con  $\alpha_{\text{nominal}}=0.67$  la segregación Ce es casi insignificante ( $\alpha_{\text{XPS}}/\alpha=1,1$ ). En las muestras de óxidos mixtos, la energía de enlace correspondiente a  $\text{Ce}_{3d5/2}$  oscila entre 882.7 y 882.8 eV.

La señal de  $\text{Ce}_{3d5/2}$  en la muestra de  $\alpha = 0.33$  presenta la misma posición que la  $\text{CeO}_2$  pura ( $\alpha = 1$ ). Esta energía de la banda en la muestra  $\alpha = 0.67$  se desplaza ligeramente a un valor más alto, 882.8 eV, que es característica de la especie de  $\text{Ce}^{+4}$  [62]. Las proporciones de  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{total}}$  eran alrededor de 0,1 en todas las muestras. Entonces, la energía de la banda atribuida a  $\text{Ce}_{3d5/2}$  se mantuvo casi sin cambios, independientemente de la composición. Los resultados XPS también ha revelado (no mostrado) que el incremento en el tiempo de envejecimiento ( $t_e$ ) en la preparación de la muestra no tiene ningún efecto significativo sobre la composición de la superficie.

**Table 3.5** Resultados de XPS de las muestras de Ce-Mn y sus correspondientes óxidos simples con tiempo de envejecimiento de 4h.

muestra	BE (eV)			Ce/Mn XPS	$\alpha=\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Mn})$ XPS	$\alpha=\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Mn})$ nominal
	<sup>a</sup> $\text{Ce}_{3d5/2}$	$\text{Mn}_{2p3/2}$	<sup>b</sup> $\text{O}_{1s}$			
$\text{MnO}_x$	-	642.2	529.8 (80) 531.4 (20)	0	0.077	-
$\text{Ce}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$	882.7 (0.09)	641.9	529.5 (81) 531.4 (19)	1.0	0.805	0.33
$\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	882,8 (0.1)	641.8	529.6 (72) 531.4 (28)	1.8	1.281	0.50
$\text{Ce}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	882.8 (0.1)	642.4	529.5 (60) 531.3 (40)	2.8	2.19	0.67
$\text{CeO}_2$	882.7 (0.11)	-	529.7 (66) 531.5 (34)	-	-	1.00

<sup>a</sup> Entre parentesis:  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{total}}$ .

<sup>b</sup> Entre parentesis : Envejecimiento relativo de las bandas  $\text{O}_{1s}$  (en porcentaje).

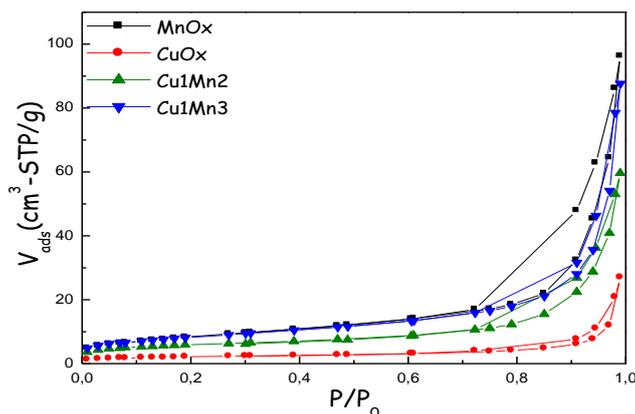
### 3.2 Caracterización de catalizadores basados en Cu-Mn tanto en óxidos simples y mixtos.

#### A.- Adsorción - Desorción de $\text{N}_2$

Las isothermas de las muestras preparadas por el método CIT se presentan en la figura 3.12; como se observa, todas las isothermas son de tipo IV correspondiente a sólidos micro-mesoporosos, con presencia preferente de mesoporosidad. Las isothermas de los óxidos

## CAPITULO III

mixtos y del óxido de Cu presentan ciclos de histéresis tipo H1 que es atribuido a la presencia de poros cilíndricos, con excepción de la muestra  $MnO_x$  que presenta un ciclo de histéresis tipo H3, que revela la presencia de poros laminares. Las isothermas de las muestras preparadas por el método EG mostraron características similares, con la diferencia de que todos los ciclos de histéresis corresponden en este caso al tipo H1.



**Figura 3.15** Isothermas de adsorción de los catalizadores preparados por el método CIT ( $V_{ads}$  es el volumen de adsorción de  $N_2$  en C.N. por gramo de catalizador y  $P/P_0$  es la presión relativa).

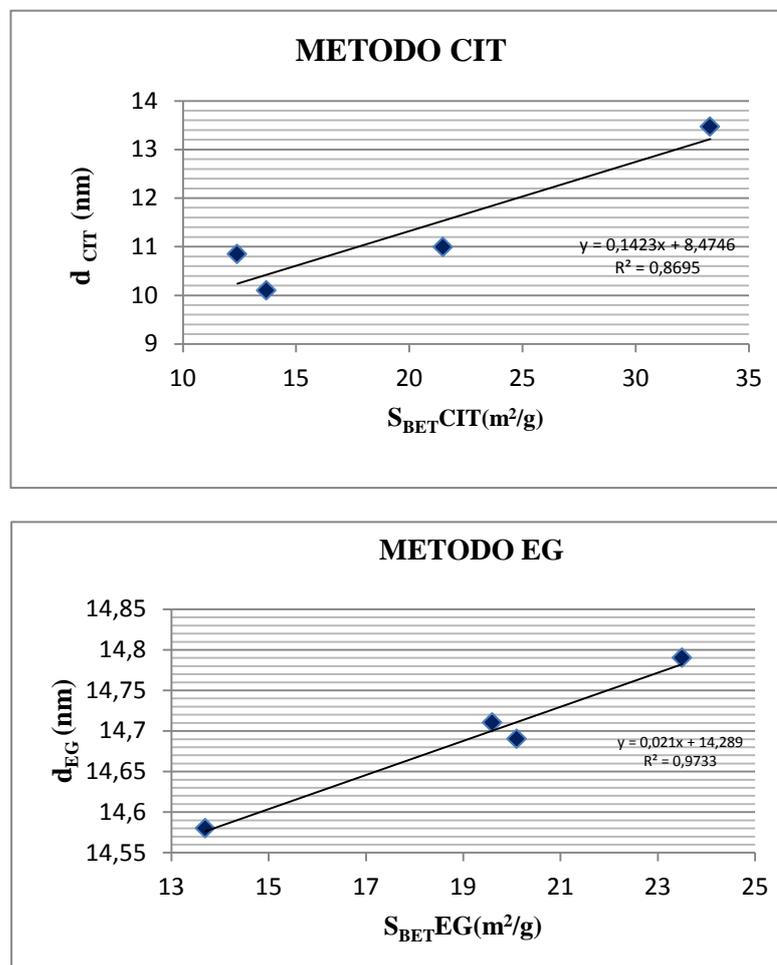
Los valores de superficie específica de los catalizadores preparados por el método EG ( $S_{BET-EG}$ ) y método CIT ( $S_{BET-CIT}$ ), así como del tamaño medio de partícula calculado por la expresión:  $d(nm)=6/r.S_{BET}$ , donde  $r$  es la densidad, para las muestras preparadas por el método EG (d-EG) y CIT (d-CIT), se muestran en la tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Superficies específicas y tamaño medio de partícula de los catalizadores preparados por el método EG y CIT.

Catalizador	$S_{BET-EG}$ ( $m^2/g$ )	d-EG (nm)	$S_{BET-CIT}$ ( $m^2/g$ )	d-CIT (nm)
$MnO_x$	48,1	14,18	30,0	13,74
$CuO_x$	4,7	13,88	7,3	24,42
$Cu_1Mn_1$	13,7	10,10	23,5	14,79
$Cu_1Mn_2$	33,3	13,47	20,1	14,69
$Cu_2Mn_1$	12,4	10,85	19,6	14,71
$Cu_1Mn_3$	22,3	14,42	29,1	16,63
$Cu_3Mn_1$	21,5	10,99	13,7	14,58

Se puede observar en la tabla 3.6 que por ambos métodos, los óxidos de Mn presentan mayor área superficial en comparación con los óxidos mixtos; esto también se ha

observado en otros trabajos [44-45]. Se comprobó la dependencia lineal de los valores de la superficie específica con el tamaño medio de partícula de los catalizadores.



*Figura 3.16 Dependencia lineal del área superficial vs. el tamaño medio de partícula de los catalizadores.*

### B.- Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Según el análisis XRD, no se observaron diferencias sustanciales en los difractogramas de las muestras preparadas con los diferentes agentes de combustión. Para las muestras preparadas por el método CIT (figura 3.17), los difractogramas de los catalizadores basados en óxidos simples muestran la presencia de los correspondientes óxidos simples; en el caso del  $CuO_x$ , se observó el  $CuO$  y en el caso del  $MnO_x$ ,  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ . En los óxidos mixtos, la intensidad de los picos correspondientes a los óxidos simples se debilita a medida que disminuye la concentración del componente simple en el óxido mixto, por ejemplo el pico ( $d_{104}$ ) del  $Mn_2O_3$  con cierta intensidad en las muestras  $Cu1Mn3$  y  $Cu1Mn2$ ,

desaparece a partir de la muestra Cu1Mn1, al disminuir la composición del Mn. En los difractogramas de las muestras mixtas se detectaron además la presencia de picos correspondientes a las fases  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (hopcalita) y  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , en concordancia con otros trabajos [14,63].

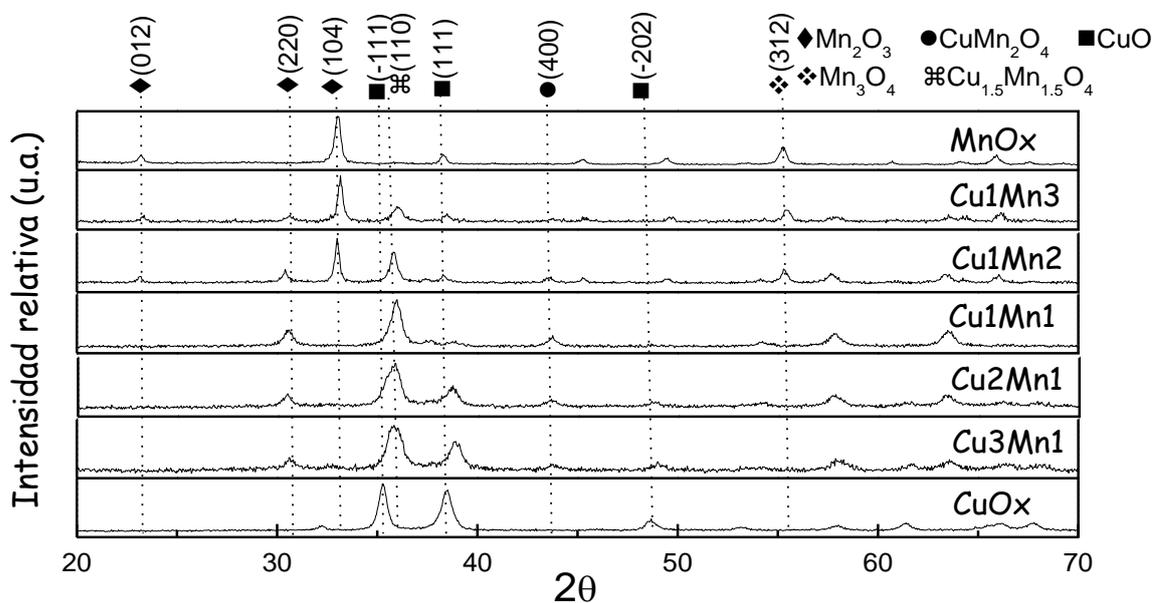


Figura 3.17 Difractogramas XRD de los catalizadores preparados por el método CIT.

### 3.3 Caracterización de catalizadores basados en Ce-Pr tanto oxidos simples y mixtos.

#### A.-Adsorción-desorción de $\text{N}_2$

Los resultados de la caracterización textural de los catalizadores frescos (sin uso) se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Superficies específicas y diámetro medio de poro (método BJH) y tamaño de cristalita de los catalizadores frescos (sin uso).

n°	Catalizador	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$d_{\text{BJH}}(\text{nm})^1$	$d(\text{nm})^2$
1	$\text{CeO}_2$	50,4	5,8	76,6
2	$\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	<b>62,3</b>	<b>3,9</b>	64,2
3	$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$	60,6	6,7	77,2
4	$\text{Ce}_{0.65}\text{Pr}_{0.35}\text{O}_2$	28,4	18,2	76,6
5	$\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_2$	53,4	19,8	63,7
6	$\text{Ce}_{0.35}\text{Pr}_{0.65}\text{O}_2$	22,2	19,1	76,6
7	$\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$	48,9	27,6	76,6
8	$\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{O}_2$	9,1	31,2	95,9
9	$\text{PrO}_2$	37,4	20,3	89,3

<sup>1</sup>Calculado por el método Barrett-Joyner-Halenda, <sup>2</sup>Calculado por la fórmula de Scherrer:

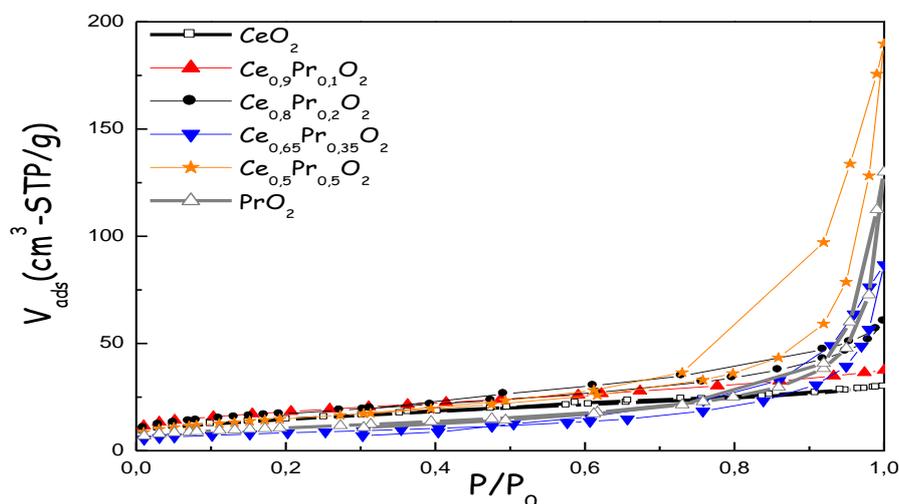
$$d(\text{nm}) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

donde  $K=0,1$ ;  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ;  $\beta$ : ancho del pico y  $\theta$ : ángulo de difracción.

## CAPITULO III

Todos los catalizadores han presentado isothermas tipo IV que corresponden a sólidos micro-mesoporosos con formación preferente de mesoporosidad (figura 3.18). La presencia de pequeños ciclos de histéresis del tipo H1 (que se atribuye a sólidos con poros estrechos o cilíndricos), aparecen en las isothermas de los catalizadores mixtos  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ ,  $Ce_{0.65}Pr_{0.35}O_2$  y  $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ , al igual que se presenta en el catalizador puro de  $PrO_2$ , mientras que en la isoterma correspondiente al óxido mixto equimolar se observó un ciclo de histéresis del tipo H3, con formación preferente de poros laminares.

Por otro lado, la isoterma del  $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$  presenta un comportamiento similar a la isoterma del  $CeO_2$ . La inserción de Pr en la estructura del  $CeO_2$  produce un mayor aumento de área de 50,4 para  $CeO_2$  a 62,3  $m^2/g$  para el catalizador  $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ , que va acompañado de una disminución correspondiente en el diámetro de poro de 5,8 hasta 3,9 nm, para luego aumentar paulatinamente con la presencia del Pr hasta 31,2nm (tabla 3.7).



**Figura 3.18** Evolución de las isothermas al aumentar la concentración de Pr en los catalizadores.

La figura 3.19 muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos. La muestra de  $CeO_2$  presentó la estructura fluorita estable típica de este material (JCPDS file: 34-0394). Los picos de difracción XRD de los catalizadores mixtos frescos aparecieron en la misma posición que los de  $CeO_2$ , sin embargo, para el caso del  $PrO_{2-x}$  se observa un corrimiento de los picos hacia menores ángulos, que es consistente con la formación de dos posibles especies cristalinas:  $PrO_{1.83}$  o  $Pr_6O_{11}$  (JCPDS file: 06-0329 y 42-1121, respectivamente) y los hombros, observados a menores ángulos, sugieren la presencia de la fase  $PrO_2$  (JCPDS file: 24-1006) [16]. Los difractogramas de las muestras mixtas

### CAPITULO III

mostraron tener la misma estructura tipo fluorita de la ceria pura con un ligero aumento del ancho de los picos a medida que aumenta el contenido de Pr.

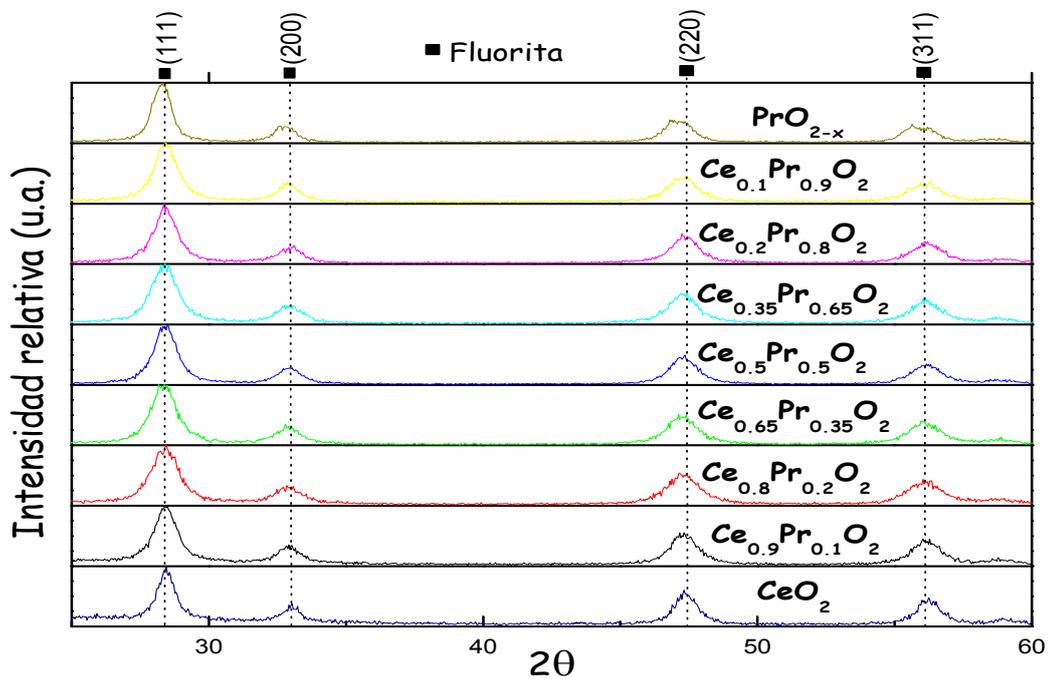


Figura 3.19 Difractogramas de XRD de los catalizadores de Ce-Pr preparados

El tamaño de cristalita varió entre 63 y 96 nm, con tendencia a aumentar a mayores contenidos de Pr, su magnitud guarda una correlación lineal aproximada con la magnitud de la superficie específica, figura 3.20.

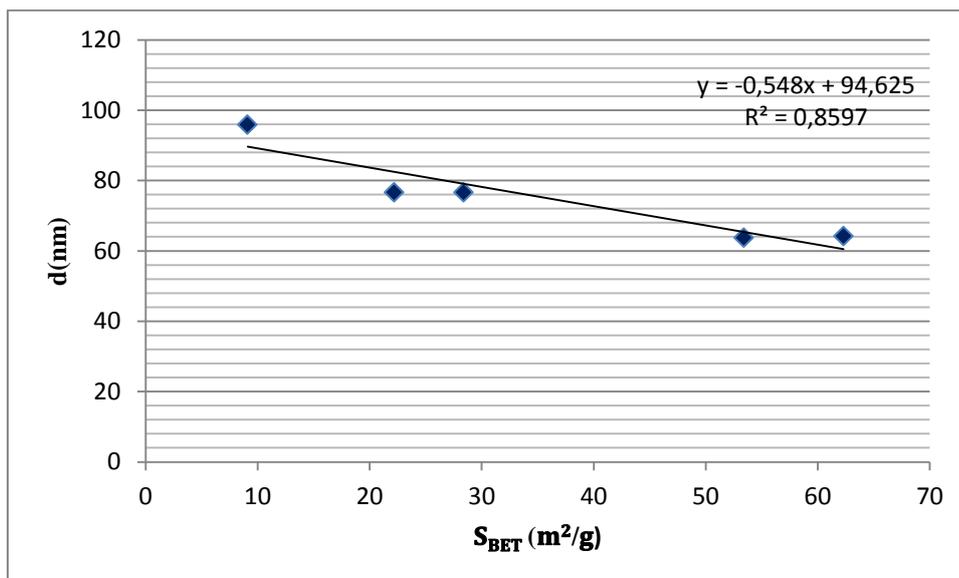


Figura 3.20. Tendencia lineal del área superficial y tamaño de la cristalita en proporción inversa.

## CAPITULO IV

### SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES EN LA COMBUSTION DE N-HEXANO

#### 4.1 Definiciones

A continuación se definen los parámetros experimentales básicos usados en este trabajo.

##### 4.1.1 Conversión

El término conversión indica la fracción de n-hexano alimentado que ha reaccionado y puede ser expresado en tanto por 1 o en tanto por 100. En caso de haber más de un COV, la conversión se refiere a uno de ellos y debe indicarse. La reacción de combustión del COV se puede representar de la siguiente forma:



En este trabajo, el COV de referencia es el n-hexano (HEX para abreviar). Como el oxígeno está en gran exceso en volumen respecto al COV (cuya concentración se mide en ppmV), la concentración de oxígeno permanece prácticamente constante, siendo su conversión prácticamente nula. Así, la conversión se define como:

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{C_{COV, inicial} - C_{COV, final}}{C_{COV, inicial}} \cdot (100) \quad (4.2)$$

Las magnitudes  $C_{COV, inicial}$  y  $C_{COV, final}$  indican las concentraciones del COV en la corriente gaseosa a la entrada y a la salida del reactor. Ya que la concentración de reactivos es del orden de ppmV, el factor de expansión volumétrica es muy pequeño, y por lo tanto, se puede despreciar el cambio de volumen, siendo el caudal de productos igual al de reactivos.

##### 4.1.2 Velocidad espacial

La velocidad espacial (S, como abreviatura) se define como el número de volúmenes del reactor que puede ser procesado en una unidad de tiempo. Es decir:

$$S = \frac{1}{\tau} = \frac{Q}{V} \quad [\text{tiempo}^{-1}] \quad (4.3)$$

Considerando un caudal volumétrico Q, un volumen del reactor V y un tiempo espacial  $\tau$ , en este trabajo, la velocidad espacial se ha calculado por unidad de masa de catalizador y se define como el número de gramos de corriente de alimentación que puede ser tratado por un gramo de catalizador por unidad de tiempo. Siendo:

$$S = \frac{Q}{W_{cat}} \quad [\text{tiempo}^{-1}] \quad (4.4)$$

En este caso, Q es caudal másico, las velocidades espaciales, en los artículos bibliográficos recopilados sobre combustión de COV's, se evalúan en su mayoría como velocidad espacial volumétrica (GHSV por su acrónimo en inglés, gas hourly space velocity), mientras que en este trabajo se han representado con respecto al peso del catalizador en el lecho (WHSV, acrónimo de weight hourly space velocity). Se ha preferido expresar la velocidad espacial con respecto al peso y no con relación al volumen del reactor debido a que el volumen es un parámetro que depende de la configuración del reactor de lecho fijo, mientras que el peso del catalizador se mantiene. Por tanto, es más fácil comparar la eficiencia del reactor de este trabajo con otros, en condiciones similares, sin importar la configuración geométrica del catalizador.

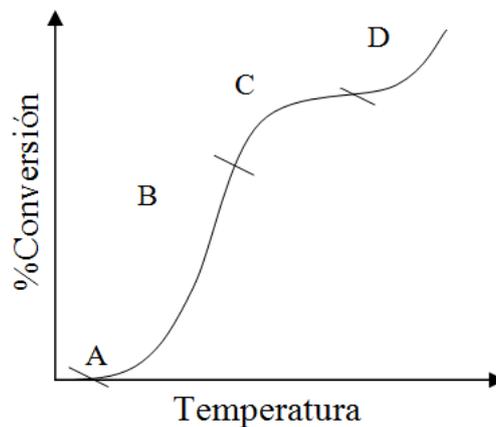
Para realizar la conversión de GHSV a la otra unidad WHSV hay que tener en cuenta que tratándose de una configuración de lecho fijo, el volumen de catalizador ha sido de 0,2 – 0,3 cm<sup>3</sup> mientras que el caudal volumétrico en los diversos experimentos realizados ha variado entre 100 y 200 ml por minuto. De modo que a una velocidad espacial volumétrica de 20000 h<sup>-1</sup> le corresponde aproximadamente a un WHSV de 80 h<sup>-1</sup>.

### 4.1.3 Curva de ignición o light-off

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 4.1). 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 4.1 se representa una curva típica light-of para un proceso de combustión catalítica. En la región de bajas temperaturas el sistema opera bajo control cinético (región A de la figura 4.1). 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 4.1, 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, el proceso es controlado por 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 4.1** 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 4.1.

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. Lo 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.

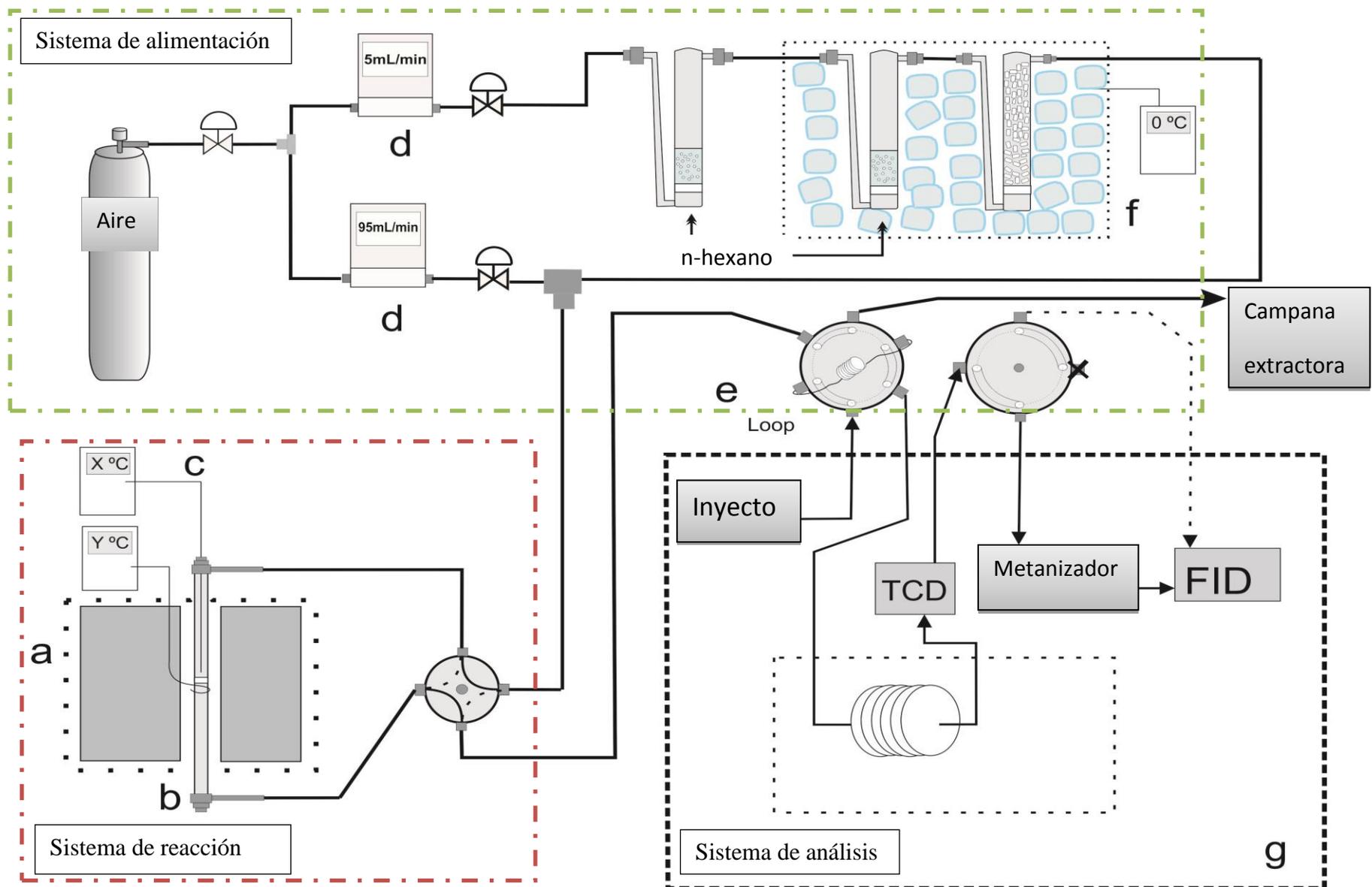
## **4.2 Descripción del sistema experimental**

Los experimentos de medición de la actividad catalítica han sido realizados en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima). En todos los experimentos la concentración inicial de hexano con la que se ha trabajado fue de aproximadamente 2000 ppm. Con este objetivo, el aire de alimentación se subdividió en dos corrientes: una de ellas, para saturar el aire con n-hexano a 0°C y la otra, para diluir la corriente de aire saturada hasta conseguir la concentración inicial de trabajo de 2000 ppm. La corriente saturada de n-hexano a 0°C se obtuvo mediante el uso de una batería de tres saturadores de vidrio, uno a 25°C y los otros dos, sumergidos en baño de hielo, uno de los cuales lleno de vidrio rashing para saturar la corriente de aire saturado de n-hexano a la temperatura del hielo.

El reactor aplicado consistió en un tubo recto de PYREX de 60 cm de longitud y 0,9 mm de diámetro interno, con una frita en la mitad sobre la cual se coloca el catalizador sólido mezclado con cuarzo en polvo en una relación 1:2, con el fin de evitar puntos calientes en el lecho de catalizador. El reactor fue ubicado en el interior del horno, que permitió realizar el experimento a distintas temperaturas controladas por un termopar cuyo extremo estuvo en contacto con el lecho catalítico. Los gases de salida del reactor se conectaron en línea con el cromatógrafo de gases, provisto de una columna empacada carbopack B y detector FID. Debido a este detector no muestra señal con el CO y el CO<sub>2</sub>, los gases a la salida de la columna del reactor (antes de pasar por el detector FID) pasaron a través de un

metanizador, que consiste en un reactor hidrogenante con níquel Raney a 450°C, que convierte el CO y el CO<sub>2</sub> en metano, permitiendo así ser detectados por el FID.

La figura 4.2 se muestra un esquema del equipo donde se puede observar el horno-mufla (a), donde es introducido el reactor de PYREX (b), termopar tipo K midiendo la temperatura interna del reactor (c), reguladores máxicos (d), válvula de 4 y 6 vías (e), saturadores del n-hexano (f) y el cromatografo de gases (g). El sistema experimental se ha dividido en 3 partes: sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de análisis.



**Figura 4.2** Equipo de reactor catalítico heterogéneo acoplado al cromatógrafo de gases (VARIAN modelo 450 GC).

### 4.2.1 Sistema de alimentación

La alimentación de los gases se llevó a cabo mediante tuberías de acero inoxidable austénico, conectadas por manoreductores a las botellas de almacenamiento. En la tabla 4.1 se describe la calidad de pureza y procedencia de los gases empleados en este trabajo. Las corrientes de saturación y de dilución son controladas por reguladores máxicos (marca Alicat Scientific, modelo MC50, MC100 y MC1000), que han permitido establecer una corriente continua, estacionaria y reproducible en todo el sistema de reacción (figura 4.2).

*Tabla 4.1. Descripción de los gases empleados en el sistema experimental de este trabajo.*

Gas	Fabricante y pureza	Uso
H <sub>2</sub>	Linde Gas Peru S.A ≥99.999 Impurezas: H <sub>2</sub> O = 2 ppmV, O <sub>2</sub> = 1.5ppmV	-FID (Cromatógrafo) -Metanizador
Aire sintético 21% O <sub>2</sub> Resto N <sub>2</sub>	Linde Gas Perú S.A Impureza: H <sub>2</sub> O < 5ppmV, CO N.D CO <sub>2</sub> N.D N <sub>2</sub> balance	-Reacción catalítica -FID(Cromatógrafo)
He	Linde Gas Perú S.A ≥99.999 Impureza: H <sub>2</sub> O ≤ 3ppmV, O <sub>2</sub> ≤2ppmV	-Gas Carrier (Cromatógrafo)
Mezcla de calibrado	Airgas n-hexano 2042ppm N <sub>2</sub> balance	Cromatógrafo
Mezcla de calibrado	Airgas CO <sub>2</sub> 0.9970% N <sub>2</sub> balance	Cromatógrafo
Mezcla de calibrado	Airgas CO 2041ppm N <sub>2</sub> balance	Cromatógrafo

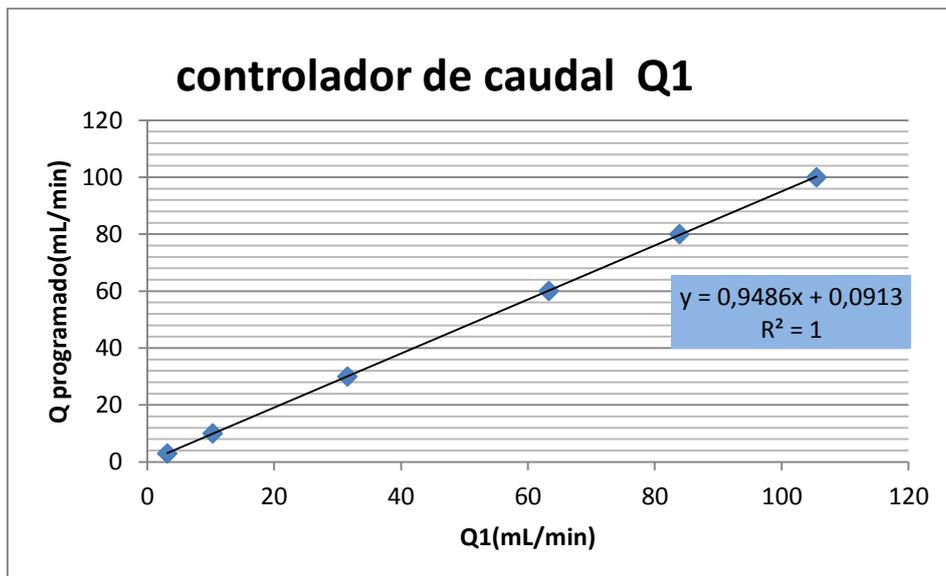
N.D : no se detecto



*Figura 4.3 Medidor/controlador de flujo másico de gases.*

### **A.-Calibración de los reguladores másicos**

Los flujos se midieron con un burbujeador obteniéndose los caudales reales  $Q_1$  correspondiente a la corriente de aire saturado de n-hexano a  $0^\circ\text{C}$  y  $Q_2$ , que corresponde a la corriente de aire de dilución. La combinación de  $Q_1$  y  $Q_2$  forman la corriente de alimentación del reactor para los experimentos catalíticos (figura 4.4 y 4.5). La calibración de los reguladores másicos se realizó mediante un burbujeador a la salida del controlador en función de la escala del mismo. La calibración se realizó entre 0 y 100 ml por minuto y de 0 a 50 ml/min, flujos máximos de los controladores 1 y 2, respectivamente. Cada punto experimental de la recta se repitió 10 veces.



*Figura 4.4 Calibración del regulador 1 (escala 0 – 100 ml/min).*

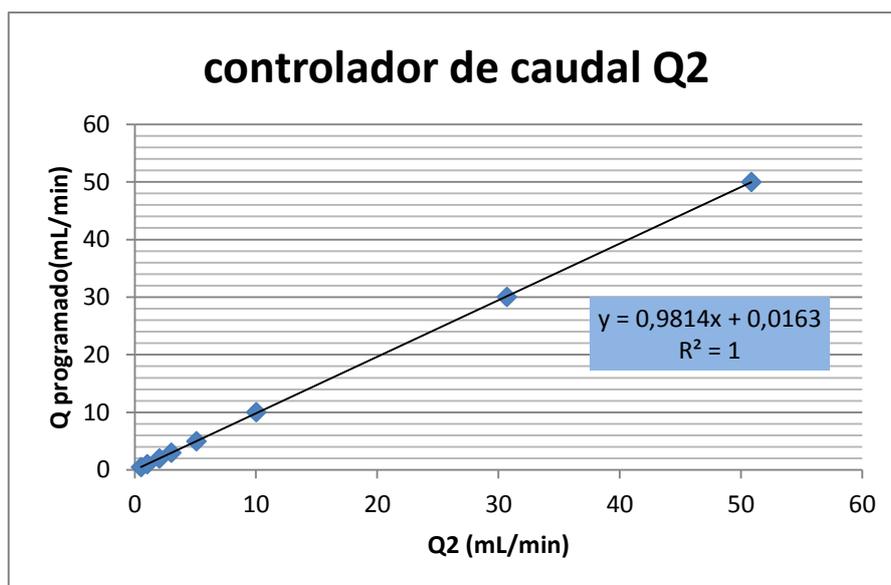


Figura 4.5 Calibración del regulador 2 (escala 0 – 50 ml/min).

### B.-Determinación del factor de respuesta de n-hexano

La determinación del factor de respuesta (FR) de n-hexano se realizó con una muestra patrón de n-hexano de 2042 ppm (tabla 4.1), haciendo diluciones con una botella de aire sintético, ambos a una presión de 10PSI regulado por controladores máscicos. Cada punto de la recta en la figura 4.6 (8 puntos en total) se halló como promedio de 3 mediciones. Las concentraciones de n-hexano están en un rango de 1.5 a 2042ppm, y su factor de respuesta fue de  $93.3\mu\text{V}\cdot\text{min}/\text{ppm}$  ( $\text{FR} = \text{Área}/\text{Concentración}$ ).

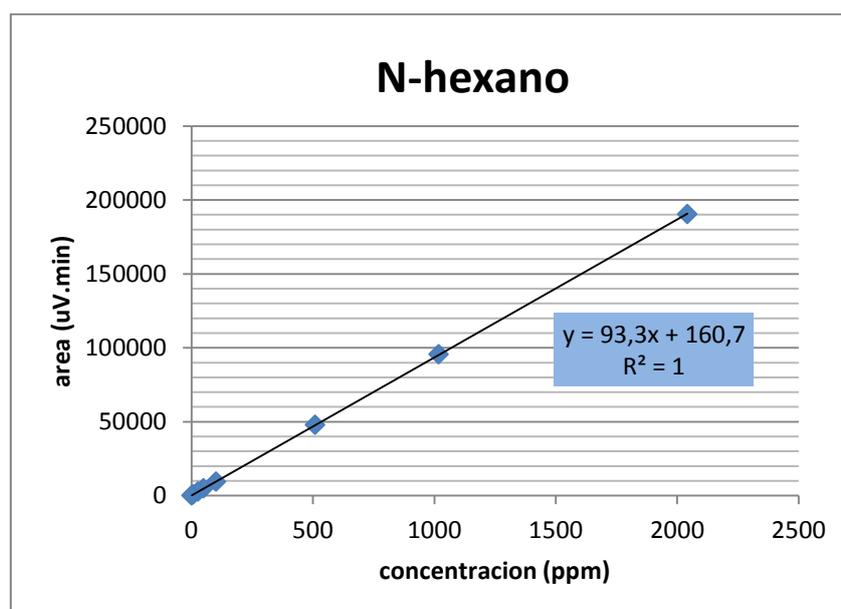


Figura 4.6 Calibración del n-hexano en un rango de 1.5 a 2042ppm.

### C.- Determinación del factor de respuesta del dióxido de carbono

La determinación del factor de respuesta del dióxido de carbono se realizó de manera similar al empleado con el n-hexano. La concentración patrón del CO<sub>2</sub> fue de 2000ppm. Se realizaron diluciones en un rango de 4ppm a 2000ppm, que fueron las concentraciones de trabajo. Cada punto de la recta en la figura 4.7 (7 puntos en total) se calculó como promedio de 3 repeticiones (figura 4.7). El factor de respuesta hallado fue de 10.204μV.min/ppm (FR=Área/Concentración).

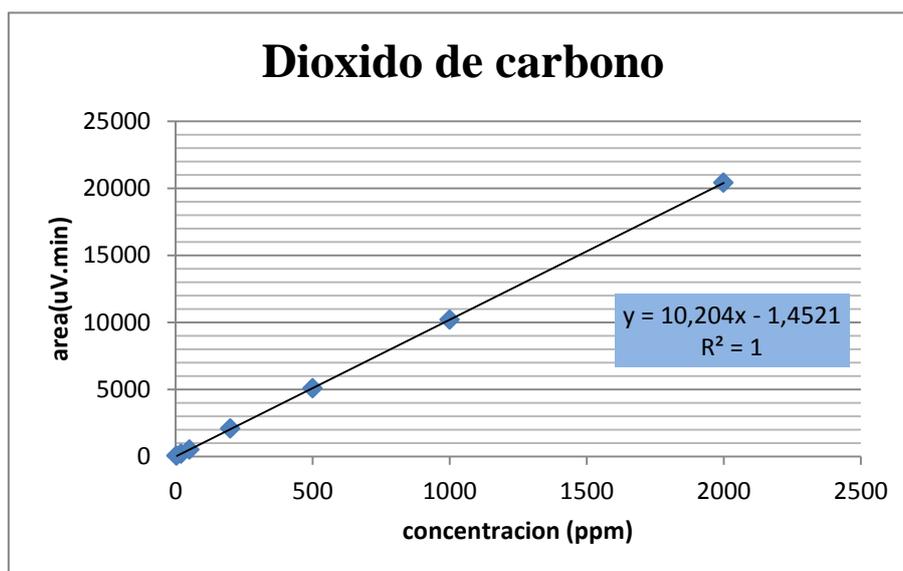


Figura 4.7. Calibración del CO<sub>2</sub>. en un rango de 4 a 2000 ppm.

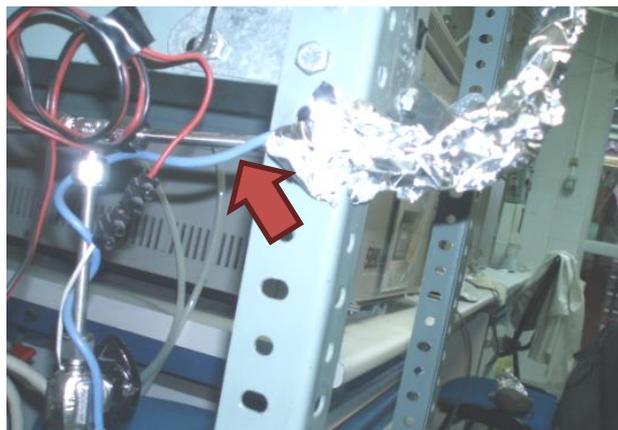
### D.-Válvulas de cuatro vías

Esta válvula mostrada en la figura 4.8 permitió llevar el flujo desde la alimentación hasta la entrada del cromatógrafo, permitiendo mediante bypass de la válvula, la corriente de alimentación de manera directa o la corriente con el producto de reacción proveniente del reactor. Esto permitió seguir la concentración de los gases, tanto en la corriente de alimentación, como en el producto de reacción, de manera paralela durante todo el experimento.



**Figura 4.8** Válvula de cuatro vías.

Se colocaron mantas calefactores alrededor de todas las tuberías de acero (1/8 y 1/4 de pulgada), desde la salida de los borboteadores hasta la entrada al cromatógrafo, con el objeto de evitar posibles condensaciones indeseables (figura 4.9).

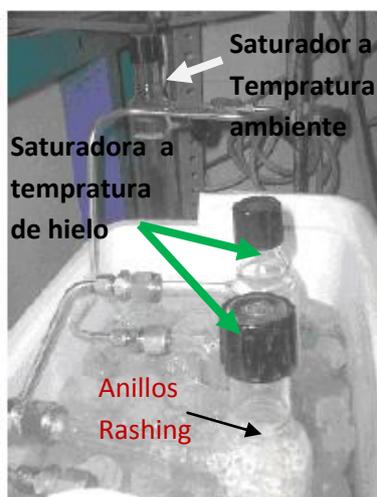


**Figura 4.9** Mantas Calefactoras (cable celeste)

### **E.- Batería de saturadores**

La batería de saturadores ha sido constituida por 3 unidades, que se muestran en la figura 4.10. El primero de ellos, que permanece a temperatura ambiente, tiene como objetivo en llevar la corriente de aire con n-hexano en contraflujo con las concentraciones preestablecidas. Los otros dos saturadores se hallan en un baño de hielo, ubicado en una nevera portátil con tapa de poliuretano para asegurar el hermetismo y la permanencia del hielo durante todos 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

helo hace que el aire saturado inicialmente a temperatura ambiente vaya perdiendo n-hexano hasta quedar saturado a 0 °C, que fue la condición STP establecida en todos los experimentos.

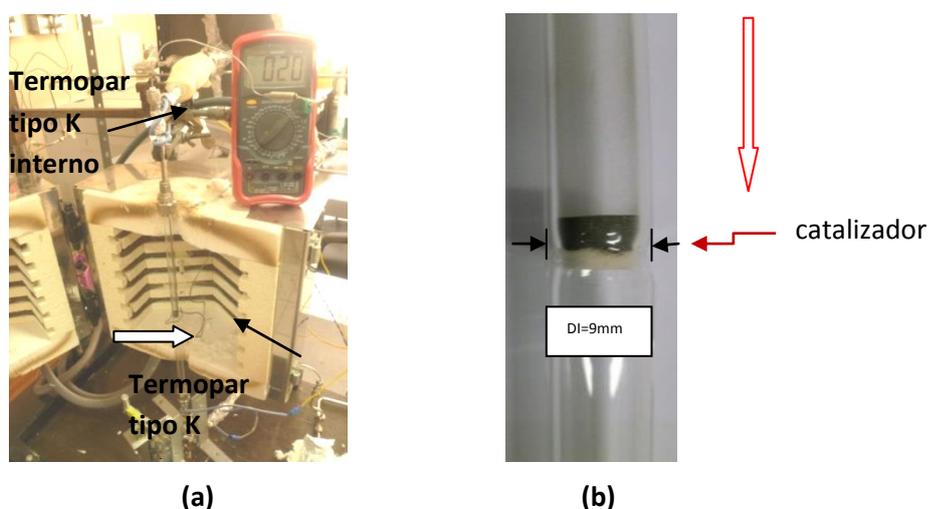


*Figura 4.10 Bateria de saturadores usadas en el experimento.*

## 4.2.2 Sistema de reacción

### A.- Reactor de lecho fijo.

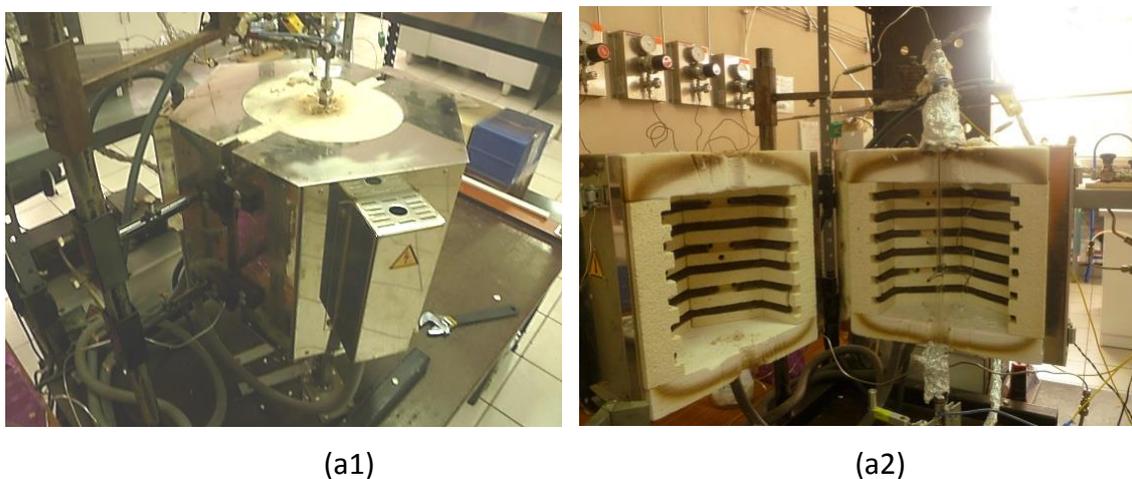
El reactor utilizado se muestra en la figura 4.11b, Es un reactor recto construido en pyrex que resiste cambios de temperatura hasta los 600°C y tiene una longitud de 40 cm y 9 mm de diámetro interior, provisto en su parte media con un plato de vidrio poroso o frita donde se depositó el lecho catalítico. La entrada de la corriente de alimentación de arriba hacia abajo (figura 4.11b) se realizó de forma perpendicular a través de un tubo en T de acero inoxidable austénico.



*Figura 4.11. (a) Reactor de lecho fijo en el interior del horno, (b) reactor de lecho fijo con catalizador.*

## B.-Horno

En este trabajo se ha usado un horno- mufla en forma hexagonal, que llega hasta una temperatura máxima 1150°C. El reactor fue introducido en el horno mediante un orificio en la parte superior e inferior de éste. En su interior, las temperaturas de reacción de combustión fueron desde la ambiental hasta 350 °C en promedio (**figura 4.12a**). El funcionamiento del horno fue regulado por un controlador-programador de temperatura final, Hobersal500 mostrado en la **figura 4.12b**, 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.



(a1)

(a2)



(b)

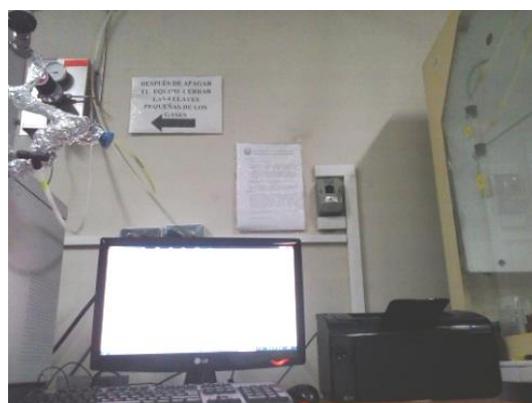
**Figura 4.12** (a1) vista superior de horno, (a2) vista frontal del horno. (b) Controlador de temperatura del horno.

### 4.2.3 Sistema de análisis

La figura 4.13a muestra el cromatógrafo de gases utilizado, un Varian 450GC equipado con una columna empaquetada tipo Carboxen B 60/80 mesh y un detector de ionización de llama (FID). Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases en las experiencias catalíticas de este trabajo se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Condiciones de operación del cromatógrafo en las experiencias catalíticas de este trabajo.

Parámetro		Valor
Temperatura Horno		40 a 99°C (46°C/min), 99 a 150°C (29.7°C/min) y a 150 °C durante 7.81min
Temp. de loop		40 °C
Detector FID	Temp .	230 °C
	Flujo aire	300mL/min
	Flujo hidrogeno	30mL/min
	Flujo make up helio	25mL/min
	Rango	12
Flujo del carrier ( gas He)		10mL/min durante 2min, subir a 15mL/min con una rampa de 10mL/min/min, mantener constante en 1.5min, por ultimo subir hasta 30mL/min a una rampa de 10mL/min y permanecer constante durante 5.2min.



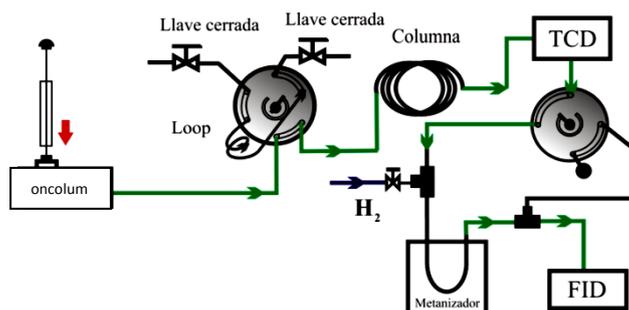
**Figura 4.13** (a) Cromatógrafo de gases y (b) Sistema de adquisición de datos.

### A.-Configuración cromatográfica

Los gases que se recogen de la salida del reactor como el n-hexano, CO y CO<sub>2</sub> u otros gases, se les hace pasar por un loop (V=240μL) que se encuentra en una válvula de 6 vías instalada al cromatógrafo, este se bypasea e ingresa a la columna y siendo detectada primero por el TCD, luego a partir de aquí se toma 2 posibles variantes:

### A.1.-Con metanizador :

Cuando la muestra tenga presencia de CO y CO<sub>2</sub> es enviada al metanizador, que consiste en un reactor catalítico con níquel Raney y que opera a 400 °C con un flujo constante de hidrogeno de 20 mL/min. En este reactor la mezcla reaccionante (CO y CO<sub>2</sub>) se metaniza, es decir, se convierte en CH<sub>4</sub> y de este modo poder ser detectado por el FID.

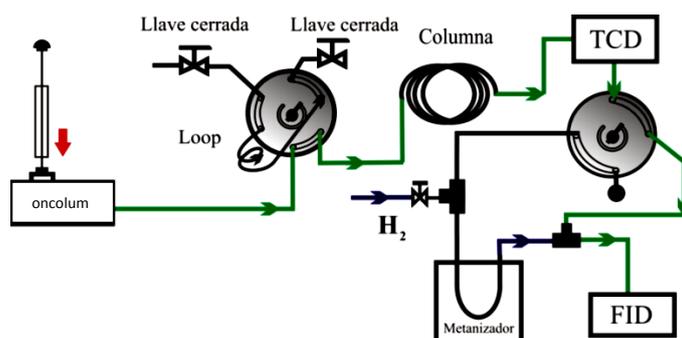


*Figura 4.14 Configuración cromatográfica con metanizador.*

### A.2.-Sin metanizador :

En esta configuración solo es usada cuando la muestra presente compuestos de azufre en alta concentración, que podrían envenenar el compuesto catalítico (níquel Raney) y desactivarlo irreversiblemente, por lo que en esta configuración el gas carrier arrastra la muestra directamente al FID, soslayando al metanizador.

En ciertos casos durante el análisis de lectura de la muestra se puede trabajar primero con metanizador hasta que en el TCD verifique que ha detectado el paso de CO y CO<sub>2</sub>, luego a un determinado tiempo (aproximadamente 3 minutos) se realiza un bypass manualmente (de la válvula de 4 vías que une la columna con el metanizador) a la válvula de 4 vías, desviando a los demás gases de la muestra para que pasen directamente hacia el FID.



*Figura 4.15. Configuración cromatográfica sin metanizador.*

### 4.3 Ensayos previos en la combustión de n-hexano en el reactor de lecho fijo (blancos)

#### 4.3.1 En el reactor de lecho fijo

La actividad de un catalizador aplicado a combustión se evalúa por las curvas de conversión (cuantificado como el porcentaje de COV consumido después de la reacción) frente a la temperatura de reacción, denominadas **curvas light-off o de ignición**. A pesar que la velocidad de reacción se modifica severamente con la temperatura se puede comúnmente encontrar un intervalo de temperaturas en el cual la conversión se puede medir con facilidad. Las curvas de ignición permiten comparar la actividad de muestras preparadas según diferentes métodos en condiciones iniciales diversas: concentración inicial del COV y velocidad espacial. En estos casos, cuanto mayor sea el grado de destrucción del COV a una determinada temperatura en ausencia de contaminantes secundarios, mejor será valorado el catalizador como mitigador de emisiones de COV's, principal objetivo de este trabajo.

#### 4.3.2 Combustión de n-hexano

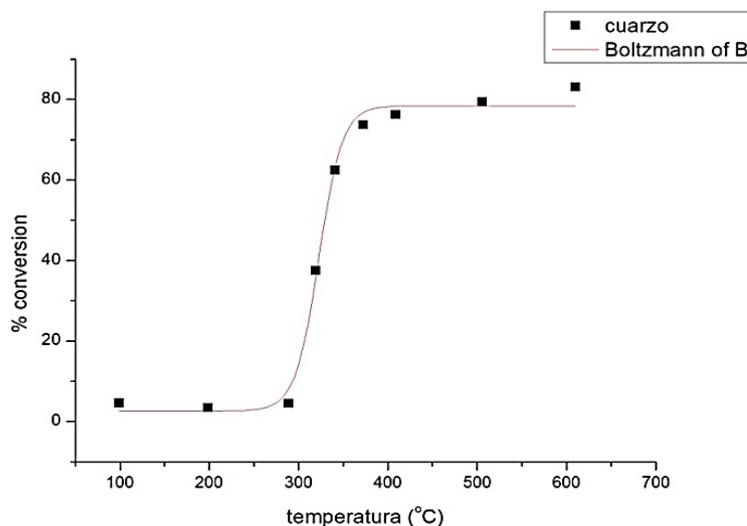
Los experimentos de combustión de n-hexano en blanco han sido realizados con cuarzo tamizado al mismo tamaño que el resto de catalizadores, es decir, con tamaños de entre 90 y 150  $\mu\text{m}$ . El ensayo en blanco propiamente dicho debería haberse realizado con el mismo caudal de aire utilizado en los ensayos de actividad, por ejemplo 100 ml/min para  $80 \text{ h}^{-1}$  de velocidad espacial, pero en este caso sin la adición de catalizador a los 200 mg de cuarzo.

**Tabla 4.3** Ensayos en blanco en la combustión de n-hexano con diferentes cantidades de cuarzo,  $[\text{HEX}_0] = 2000 \text{ ppmV}$

TEMPERATURA (°C)	CONCENTRACIÓN (ppm)	CONVERSIÓN (%)
99	2261	4,5
199	2286	3,4
289	2265	4,4
319	1481	37,4
341	889	62,4
373	623	73,7
409	562	76,2
506	491	79,3
610	399	83,1

Sin embargo, como se quería comprobar la actividad del cuarzo en la combustión de n-hexano, se adoptaron las condiciones de operación considerando al cuarzo como catalizador y por tanto definiendo la velocidad espacial por unidad de peso de éste.

Como se observa en la figura 4.16 a la velocidad espacial de  $80 \text{ h}^{-1}$ , que es la que se va a usar en la mayoría de los experimentos en el reactor de lecho fijo, la conversión que se produce en el sistema de reacción sin presencia de catalizador es muy baja ( $330 \text{ }^\circ\text{C}$  para lograr una conversión del 50 %), por lo que la influencia del cuarzo y del reactor es prácticamente nula en la combustión de n-hexano, considerando que las temperaturas de combustión total de n-hexano con los catalizadores másicos preparados en este trabajo están en el rango de 200 a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .



*Figura 4.16* Ensayos en blanco en la combustión de n-hexano a  $80 \text{ h}^{-1}$ .

#### 4.4 Medición de la actividad catalítica del catalizador

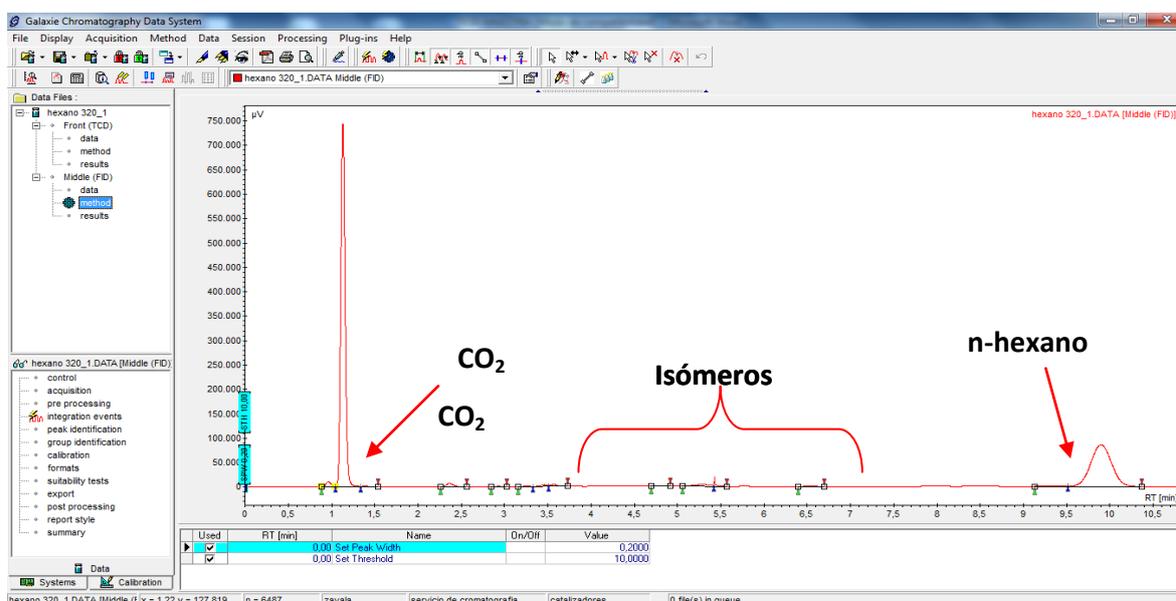
El catalizador se introdujo junto con cuarzo en polvo, ambos previamente tamizados entre  $150\text{-}90 \mu\text{m}$ , en el interior del reactor sobre la fritta. Se colocó el terminal del termopar dentro del lecho catalítico. Se comprueban fugas pasando tan solo caudal de aire de dilución (sin n-hexano) y se inicia el experimento.

Luego, se realizó un test de fugas pasando tan solo caudal de aire de dilución (sin n-hexano). Se ha mantenido el horno a  $100^\circ\text{C}$  durante 2-3 horas hasta que el sistema se homogenice.

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 la corriente de salida del reactor, subiendo la temperatura del horno cada 10- 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.



**Figura 4.17** Cromatograma típico obtenido en este trabajo en la combustión de n-hexano en el reactor de lecho fijo.

Al comienzo del experimento (a  $T=100^{\circ}\text{C}$ ) se observó 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 este. A lo largo de la experiencia (a  $T > 150^{\circ}\text{C}$  del reactor), el pico del hexano va disminuyendo su tamaño mientras que el del  $\text{CO}_2$ , en los casos en que exista, comienzan a aumentar. El  $\text{CO}_2$ , sale de la columna en 1.2 min como se observa en la figura 4.17, muy separado del

hexano, lo que ha permitido que al salir de esta, el gas pase por el metanizador en un primer momento y tras unos 3 minutos, cuando todo el CO<sub>2</sub> se ha registrado en el cromatograma, los gases de salida vayan directamente al detector sin pasar por el metanizador.

#### 4.4.1 Estudio de la estabilidad térmica del catalizador

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores de Ce-Mn se ha vuelto a realizar unos ensayos de actividad luego de 24 horas en atmosfera de reacción y se comparan las temperaturas al 50 y 95% de conversión. Se presenta los resultados de Ce:Mn (1:1) 4h en la tabla 4.4 Se observa que el catalizador (figura 4.18) es estable pues tras 24 h, la temperatura de light-off se mantiene constante al 50 y al 95% de conversión. Al mantener la temperatura constante del horno (T=211°C) correspondiente al 50 % de conversión durante 24h, se comprobó de manera general la conservación de la actividad.

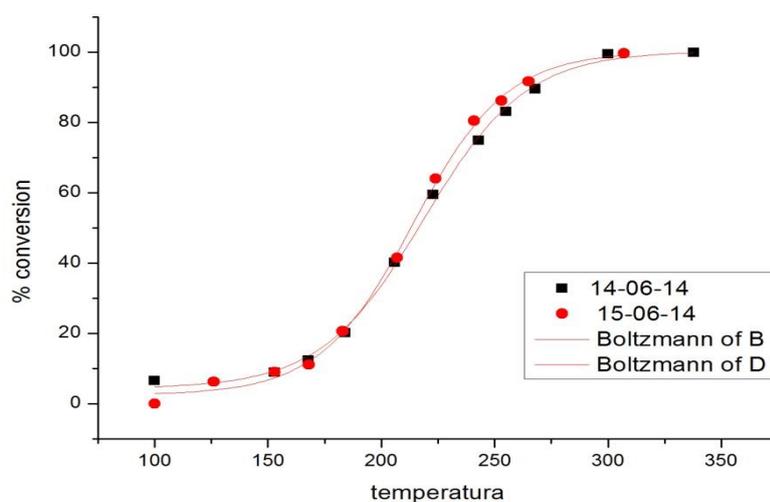


Figura 4.18 Comparación de las curvas light-off de Ce-Mn.

Tabla 4.4  $T_{\text{light-off}}$  y  $T_{\text{combustión total}}$  de los catalizadores de Ce-Mn.

Catalizador	$T_{\text{light-off}}$ fresco (°C)	$T_{95\%}$ fresco (°C)	$T_{\text{light-off}24\text{h}}$ (°C)	$T_{95\%}$ 24h (°C)	Desactivación % conversión
Ce:Mn 1:1 4h	212.8	274.1	215.6	283.6	-5.4%

## CAPITULO V

### ENSAYOS CATALÍTICOS DE N-HEXANO SOBRE OXIDOS MIXTOS Y SIMPLES

Se realizaron los ensayos catalíticos de Ce-Mn, Cu-Mn y Ce-Pr y se muestran a continuación:

#### 5.1 Ensayo catalítico de Ce-Mn ( simples y mixtos)

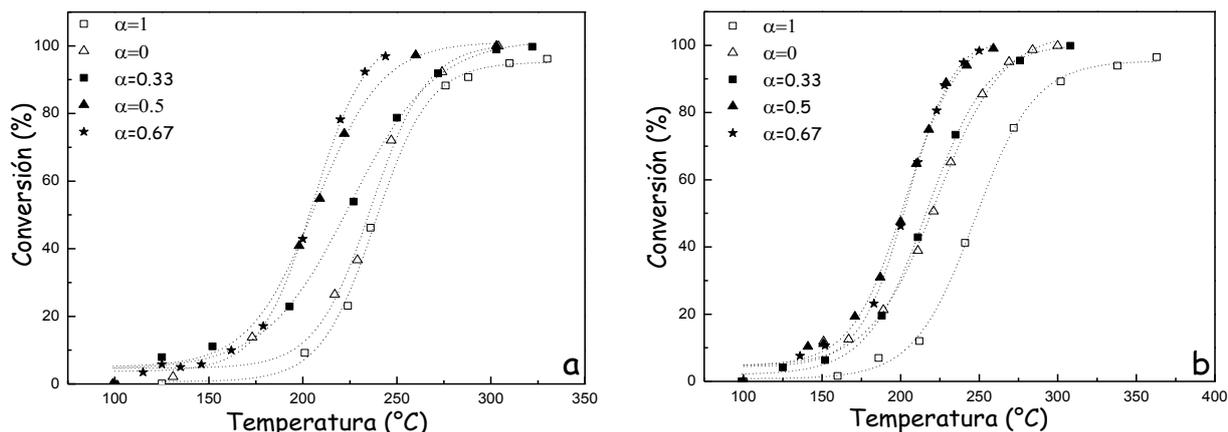
En todos los casos, la inserción del Ce en la estructura de MnO<sub>x</sub> permitió mejorar la actividad de manera significativa, tal como se observa en la tabla 5.1.

*Tabla 5.1 Temperaturas T<sub>50%</sub> y T<sub>95%</sub> de los catalizadores de Ce-Mn en la combustión de n-hexano.*

Muestras	t <sub>e</sub> (h)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>95%</sub> (°C)
MnO <sub>x</sub>	4	241.5	299.3
Ce <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.67</sub> O <sub>2</sub>	4	219.4	272.14
Ce <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	4	212.8	274.10
Ce <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	4	203.34	241.8
CeO <sub>2</sub>	4	239.6	322
MnO <sub>x</sub>	18	235.7	277
Ce <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.67</sub> O <sub>2</sub>	18	222.1	283.4
Ce <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	18	203.75	255.4
Ce <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	18	221	291.7
CeO <sub>2</sub>	18	239.86	322.7
MnO <sub>x</sub>	24	219.8	269.8
Ce <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.67</sub> O <sub>2</sub>	24	223.08	283.2
Ce <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	24	200.2	242.44
Ce <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	24	201.9	<b>239.8</b>
CeO <sub>2</sub>	24	248.7	351.8
MnO <sub>x</sub>	24	219.8	269.8

##### 5.1.1 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  $\alpha$  (figuras 5.1 a y b).



**Figura 5.1** 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 3.1, por ejemplo para un tiempo de envejecimiento de 18 h, las áreas superficiales de  $\alpha=0.33$ ,  $\alpha=0.50$  y  $\alpha=0.67$  son, 105.6, 111 y 121.9  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente.

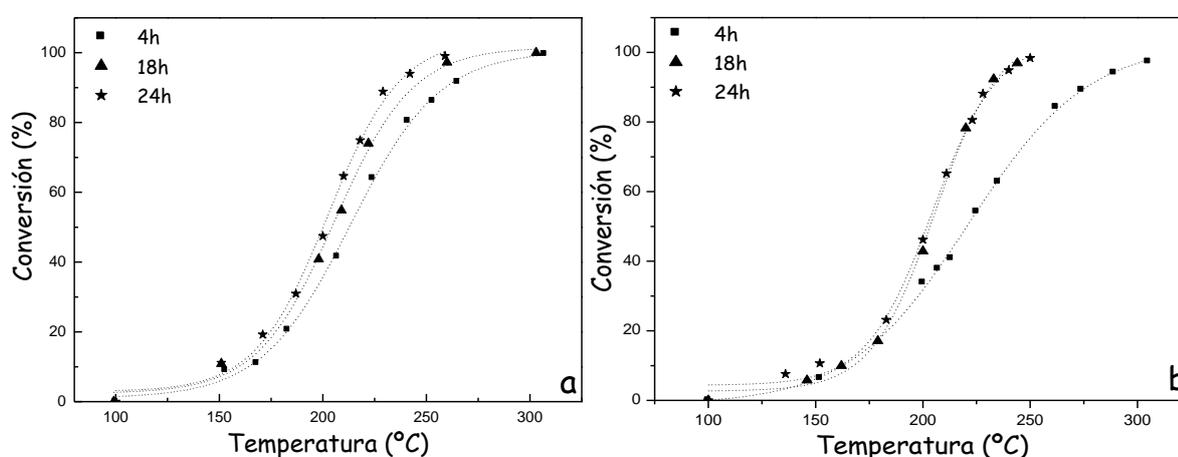
Independiente del tiempo de envejecimiento, los catalizadores a base de óxidos mixtos mostraron mejores actividades que las correspondientes a los óxidos simples, debido a una mayor área específica, por ejemplo, para 4 h de envejecimiento para  $\alpha=1$  y  $\alpha=0$  con 59.1 y 30.4  $\text{m}^2/\text{g}$ , frente a 88.3 y 96.4  $\text{m}^2/\text{g}$ , correspondientes a  $\alpha=0.67$  y  $\alpha=0.50$  respectivamente (tabla 3.1). 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 (figura 3.6 y 3.7).

Este comportamiento, como se explicó, refleja una fuerte interacción entre el cerio y el manganeso, que promueve la movilidad del oxígeno superficial del catalizador, creando sitios activos favorables para la combustión de n-hexano.

Las temperaturas de combustión completa de n-hexano fueron siempre menores de 320°C, incluso por debajo de 238°C para el caso de la muestra  $\alpha=0.67$ , con 24 h de envejecimiento, que resultó más eficiente que otros sistemas catalíticos reportados para la eliminación de n-hexano.

### 5.1.2 Influencia del tiempo de envejecimiento

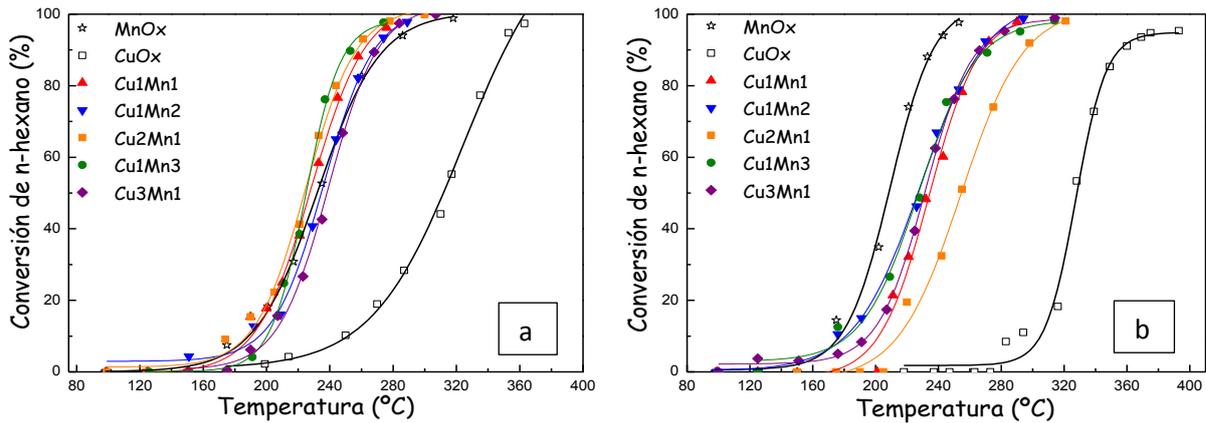
El mayor tiempo de envejecimiento, de 4 a 24 h en los catalizadores mixtos, permitió mejoras en la actividad, como se muestra en la figura 5.2 para el sistema  $\alpha=0.5$  y con mayor intensidad en la muestra  $\alpha=0.67$ . La explicación de la promoción superficial con el tiempo de envejecimiento se puede explicar por la mayor superficie obtenida (Tabla 3.1), pues aparentemente por el análisis TPR, el mayor tiempo de envejecimiento no ocasionó cambios en las propiedades redox de los catalizadores, sino sólo una promoción del área superficial.



**Figura 5.2** Dependencia de la actividad con el tiempo de envejecimiento para la muestra: (a)  $\alpha = 0.50$ , (b)  $\alpha = 0.67$ .

### 5.2 Ensayo catalítico de Cu-Mn ( simples y mixtos)

Las curvas de conversión versus la temperatura de reacción mostradas en la figura 5.3, indican que todos los catalizadores preparados por el método CIT son capaces de lograr la combustión total de n-hexano a menores temperaturas. Se observa que el óxido de cobre presentó una conversión muy baja comparada con los otros óxidos utilizados; por el contrario, el óxido de manganeso presentó una actividad más alta y cercana a la de los óxidos mixtos; este comportamiento está asociado también con el área superficial del óxido de manganeso que fue mayor a las áreas superficiales de los demás óxidos mixtos, por esta razón la conversión de este óxido fue casi tan alta como la de los óxidos mixtos.



**Figura 5.3** Curvas de conversión de los catalizadores preparados por el método CIT (a) y por el método EG (b)

Un comportamiento similar fue observado en las muestras preparadas por el método EG, con la diferencia que todos los catalizadores tuvieron menor conversión que el correspondiente a MnOx.

La actividad, evaluada como velocidad específica expresa la cantidad de n-hexano convertido por unidad de tiempo. El cálculo de la velocidad específica ( $v_{esp}$ ) a partir de la conversión expresada como fracción convertida de n-hexano (X) fue realizado mediante la ecuación (5.1):

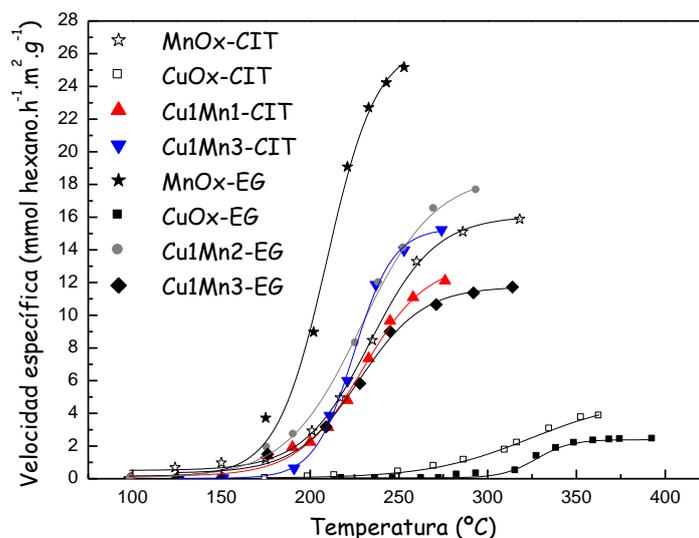
$$v_{esp} = \left[ X \cdot \left( \frac{2000 \mu L_{HEX}}{L_{AIRE+HEX}} \right) \cdot Q \left( \frac{L_{AIRE+HEX}}{\text{min}} \right) \cdot \frac{1 \text{ mol(HEX)}}{22400 \cdot 10^3 \mu L_{HEX}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}} \right] \cdot S_{BET} \frac{\text{m}^2(\text{cat})}{\text{g}(\text{cat})} \quad (5.1)$$

Donde la concentración inicial de n-hexano es 2000 ppmV o  $2000 \mu L_{hex}/L_{aire}$ , para un caudal Q de alimentación del aire saturado de n-hexano de  $0,1 L_{aire+hexano}/\text{min}$  en condiciones estándar (es decir, 1 mol de hexano a  $0^\circ\text{C}$  ocupa un volumen de  $22400 \times 10^3 \mu L$ ). Si la actividad se calcula en milimoles de n-hexano por hora de n-hexano para una superficie específica de  $S_{BET} \text{ m}^2$  por gramo de catalizador, entonces:

$$v_{esp} = \left[ X \cdot \frac{2,0,1,60}{22400} \right] \cdot 10^3 \cdot S_{BET} \frac{\text{m}^2(\text{cat})}{\text{g}(\text{cat})} \quad (5.2)$$

La medición de la velocidad específica de los catalizadores permitió observar mejor las diferencias en actividad entre los catalizadores mixtos preparados por los métodos CIT y

EG. En la figura 5.4 se muestra las actividades de los catalizadores preparados por los dos métodos; como se aprecia, la muestra simple MnOx y las mixtas Cu1Mn2-método EG y Cu1Mn3-método CIT fueron las más activas. En todos los casos, la introducción del Mn en la estructura inicial del CuOx permitió mejorar la actividad de manera significativa, tal como se observa en la tabla 5.2 Las menores temperaturas T<sub>95%</sub> y máxima cantidad de COV convertido a 250°C corresponden a las muestras mixtas Cu1Mn2-método EG y Cu1Mn3-método CIT.



**Figura 5.4** Comparación de la velocidad específica de los catalizadores sintetizados por el método CIT con los preparados por el método EG.

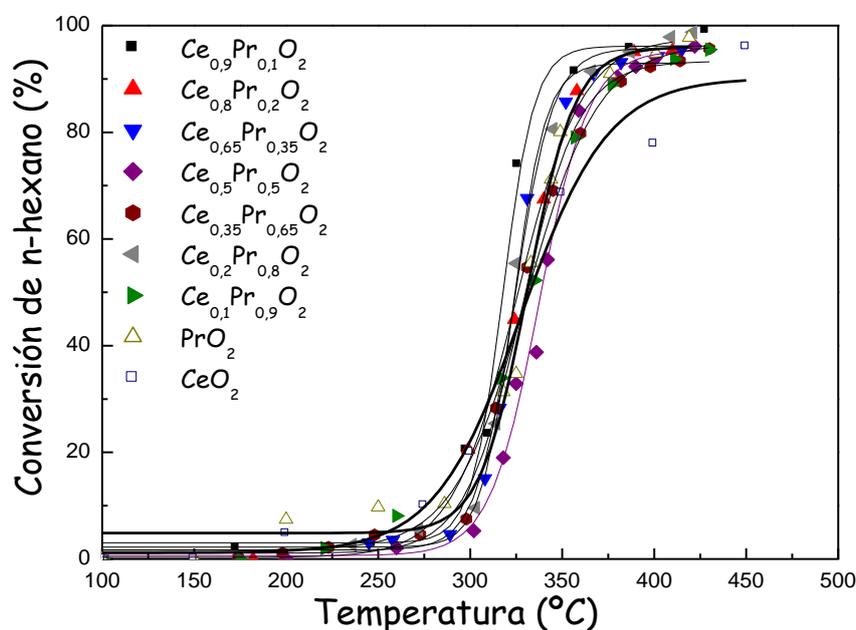
**Tabla 5.2** Temperaturas T<sub>50%</sub> y T<sub>95%</sub> y cantidad de milimoles de n-hexano convertidos a 250°C de los catalizadores de Cu-Mn en la combustión de n-hexano.

Catalizador	Método CIT			Método EG		
	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>95%</sub> (°C)	n <sub>n-hexano</sub> mmol	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>95%</sub> (°C)	n <sub>n-hexano</sub> mmol
CuOx	311,7	356,3	0,33	328,2	393,0	0
Cu3-Mn1	238,3	279,2	5,0	227,1	287,1	8,7
Cu2-Mn1	224,7	263,8	8,8	254,6	306,5	2,9
Cu1-Mn1	227,5	270,0	10,0	233,9	278,9	5,4
Cu1-Mn2	234,5	277,7	8,0	227,1	<b>277,4</b>	<b>13,6</b>
Cu1-Mn3	224,7	<b>261,7</b>	<b>13,8</b>	230,9	278,9	9,0
MnOx	232,2	287,5	11,5	208,5	<b>243,9</b>	25,0

Los resultados revelan que la superficie específica ha sido un factor importante pues las muestras mixtas con mayor superficie mostraron las actividades más altas como el caso de los catalizadores Cu1-Mn3-método CIT y Cu1-Mn2-método EG (tabla 5.2). La presencia simultánea del Mn en la estructura del CuOx permitió mejorar la actividad de las muestras, probablemente debido a la estructura hopcalita que permite el establecimiento del equilibrio:  $\text{Cu(II)} + \text{Mn(III)} = \text{Cu(I)} + \text{Mn(IV)}$ , que se sustenta en la presencia de Mn(III) y Mn(IV) [64], confirmada por el análisis XRD.

### 5.3 Ensayo catalítico de Ce-Pr (simples y mixtos)

La conversión catalítica de las muestras mixtas se inició aproximadamente a 250°C y alcanzó la conversión de 95% a temperaturas menores de 440°C (figura 5.5). La inserción de cierta cantidad de praseodimio en la red cristalina de la ceria involucró un efecto positivo en la actividad del óxido mixto resultante. Particularmente, con el catalizador mixto  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$  se logró una mayor conversión que las obtenidas con los correspondientes a los óxidos simples puros y los otros óxidos mixtos, debido probablemente a una mayor superficie específica (tabla 5.3).



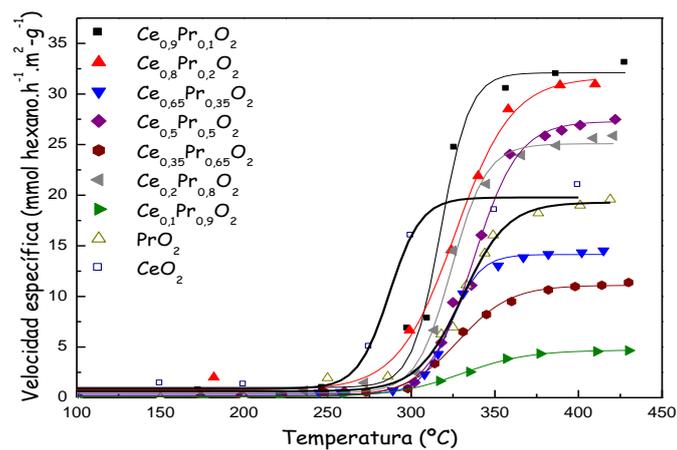
**Figura 5.5** Curvas de ignición de los catalizadores basados en óxidos simples  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  y en óxidos mixtos  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0,1$  a  $0,9$ ) obtenidas en la combustión de n-hexano.

**Tabla 5.3** Temperatura de combustión total ( $T_{95\%}$ ) y cantidad de milimoles de n-hexano convertido a 400°C de los catalizadores Ce-Pr en la combustión de n-hexano.

Catalizador	$T_{95\%}$ (°C)	n <sub>n-hexano</sub> (mmol)
CeO <sub>2</sub>	450,0	19,8
PrO <sub>2</sub>	389,5	19,1
Ce <sub>0,1</sub> Pr <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub>	437,0	4,6
Ce <sub>0,2</sub> Pr <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	374,1	25,1
Ce <sub>0,35</sub> Pr <sub>0,65</sub> O <sub>2</sub>	422,8	10,9
Ce <sub>0,5</sub> Pr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	402,8	27,1
Ce <sub>0,65</sub> Pr <sub>0,35</sub> O <sub>2</sub>	407,6	14,2
Ce <sub>0,8</sub> Pr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	388,2	31,2
Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	<b>356,2</b>	32,2

La medición de la actividad catalítica se realizó evaluando la velocidad específica en milimoles de n-hexano convertidos por hora, gramo de catalizador, considerando la superficie específica. Como se observa de la figura 5.6, las diferencias en actividad entre los catalizadores mixtos y simples son más pronunciadas, siendo las muestras con mayor contenido de Ce (Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> y Ce<sub>0,8</sub>Pr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>) las que presentaron mayor cantidad de alcano convertido que corresponden a una mayor superficie específica obtenida (tabla 5.3).

El aumento de una pequeña cantidad de Pr en la estructura del óxido mixto permitió un aumento pronunciado de 19,8 mmol de n-hexano convertido en CeO<sub>2</sub> hasta 32,2 con el catalizador Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> y 31,2 con el Ce<sub>0,8</sub>Pr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>. Estos resultados indicarían que el reemplazo de un átomo de mayor tamaño como el Pr en la estructura de la fluorita parece mejorar el grado de reducibilidad de los catalizadores y el enriquecimiento superficial del Pr como sugieren otros autores [16].



**Figura 5.6** Curvas de velocidad específica de los catalizadores simples  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  y de los mixtos  $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x$  de 0,1 a 0,9) en combustión de hexano.

## CAPITULO VI

### ESTUDIO CINETICO DE LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO SOBRE Ce-Mn ( $\alpha=0.67$ y $t_e=24h$ )

Para la obtención del modelo cinético se ha seleccionado el catalizador con mejor actividad en la combustión de n-hexano, que como se discutió anteriormente fue el sistema Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  y  $t_e=24h$ ). Para ello se han realizado los experimentos en un reactor de lecho fijo operando en condiciones pseudo-diferenciales y en estado estacionario. Con este fin el reactor de lecho fijo se ha representado como una batería de reactores de mezcla perfecta en serie, buscando para cada uno de ellos conversiones inferiores al 10 %, entrando en el rango teórico de aproximación de reactor con un lecho pseudo diferencial [65].

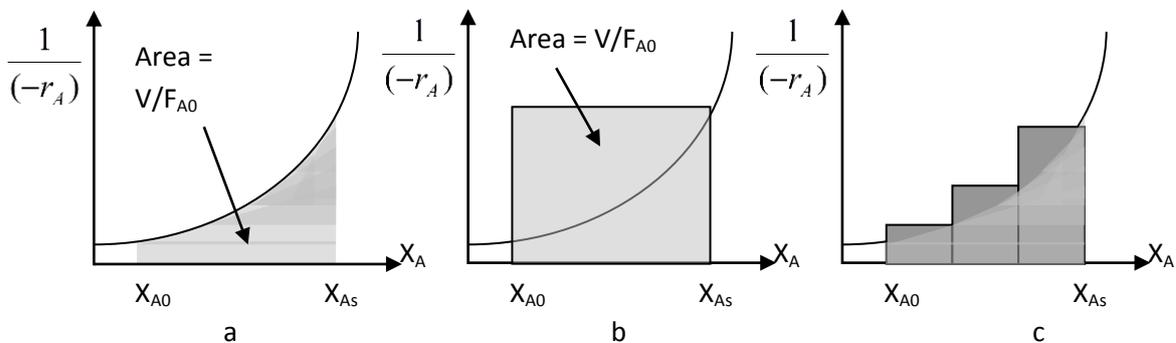
La ecuación básica que se ha considerado en este trabajo en el diseño de un reactor ideal corresponde a un reactor en flujo pistón en estado estacionario [66]:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_{AS}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (6.1)$$

En la práctica, un reactor de flujo pistón se puede considerar como una batería en serie infinita de reactores de mezcla perfecta [66]

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{X_{AS} - X_{A0}}{(-r_A)_s} \quad (6.2)$$

Gráficamente, si se representa  $\frac{1}{(-r_A)}$  frente a la conversión  $X_A$ , el área bajo la curva entre las concentraciones  $X_{A0}$  y  $X_{AS}$  representa el valor de la integral de la ecuación 6.1.

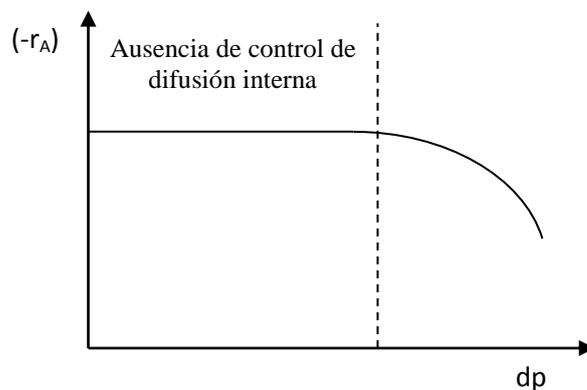


**Figura 6.1** Diseño de reactores. a) Flujo pistón, b) Mezcla perfecta y c) Simulación de un reactor de lecho fijo con 3 mezclas perfectas.

En la práctica, el valor de integral se puede calcular de manera aproximada como una serie de  $n$  reactores diferenciales o de mezcla perfecta, siempre que la conversión en cada uno de ellos no supere el 10 %, que corresponde a la zona en régimen cinético de la curva de ignición (figura 4.1).

Para la evaluación correcta de las constantes cinéticas es necesario trabajar en régimen de control cinético, es decir, en condiciones para las que las resistencias de transferencia de materia tanto interna (difusión de los gases en los poros del catalizador) como externa (difusión de los gases hasta la película externa del catalizador) se minimicen siendo despreciables respecto a la resistencia a la reacción química.

La difusión interna se ve afectada principalmente por el tamaño de partícula de catalizador, a mayor diámetro de partícula ( $dp$ ) mayores posibilidades de control difusional interno [65]. Cualitativamente se podría representar la velocidad de reacción frente al diámetro medio de partícula (figura 6.2) y como se observa trabajando a diámetros de partícula muy pequeños se anula el predominio de esta posible resistencia. Existen varios criterios para obtener estimaciones rápidas aproximadas para determinar si la difusión interna está limitando la reacción. Por ejemplo, el criterio de Weisz-Prater se aplica a difusión interna y considera el gradiente de concentración dentro del gránulo [66]. El test clásico para determinar la importancia de la resistencia difusional interna comprende experimentos de actividad sobre catalizadores con diferente tamaño de partícula. Si las velocidades observadas son iguales entonces  $\eta_1 = \eta_2$  (módulos de Thiele para diferente  $dp$ ) por lo que la gráfica factor de efectividad  $\Phi$  versus  $\eta$  presenta una tendencia horizontal [67].

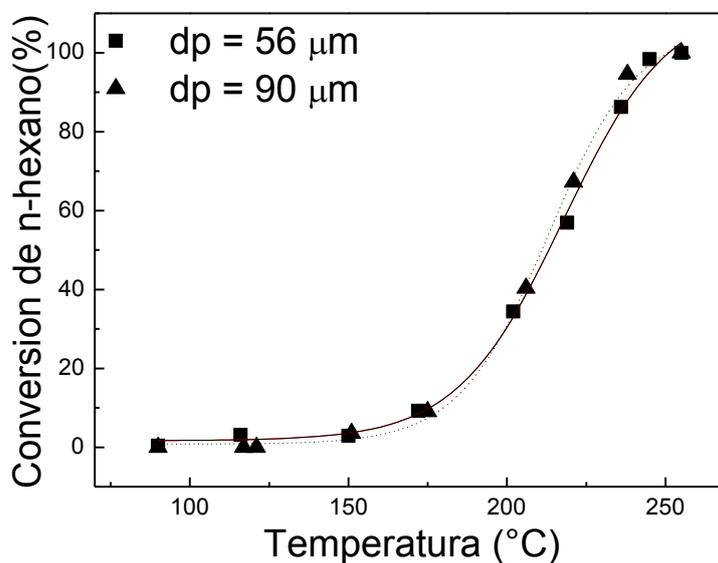


**Figura 6.2** Representación cualitativa de la dependencia de la velocidad de reacción con el tamaño medio de partícula

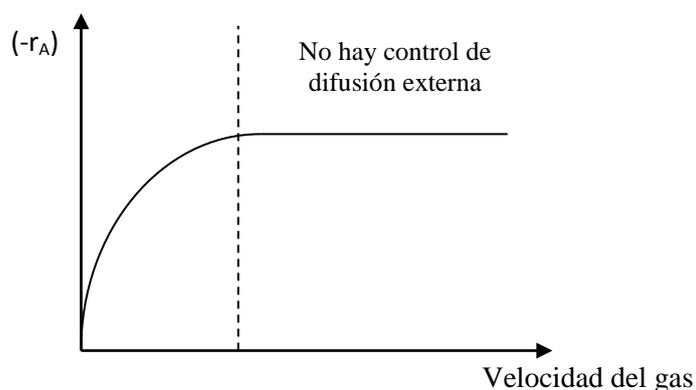
Se ha analizado la influencia de la difusión interna mediante el estudio de la combustión de n-hexano con partículas de Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ) de tamaño en promedio de  $56 \mu m$  y de  $90 \mu m$ .

Como se observa en la figura 6.3, las curvas de ignición prácticamente se solapan en todo el rango de concentraciones estudiadas reflejando la ausencia de limitaciones por control de la difusión interna sobre la velocidad global de la reacción. En este trabajo, todos los catalizadores másicos han sido tamizados para tamaños entre  $90 \mu m$  y  $150 \mu m$  para el que se ha comprobado que los resultados son iguales que en tamaños menores, por lo que se puede asegurar un régimen de control cinético por encima de la difusión interna.

La resistencia externa está vinculada a la diferencia de concentración existente entre la fase gas y la película externa del catalizador sólido. En general, a caudales altos de los gases esta resistencia es despreciable. Así, se podría representar cualitativamente la dependencia según la figura 6.4.



**Figura 6.3.** Curvas de actividad para la combustión de n-hexano sobre Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ) a con tamaño medio de partícula ( $dp$ ) de  $56 \mu m$  y  $90 \mu m$ ,  $[n\text{-hexano}]_o = 2000 \text{ ppmV}$ ,  $s = 80 \text{ h}^{-1}$



**Figura 6.4** Representación cualitativa de la dependencia de la velocidad de reacción con la velocidad del gas.

Para verificarlo basta con realizar diferentes experimentos de combustión y comprobar que, para una misma velocidad espacial y concentración constante, la conversión obtenida (o velocidad de la reacción) es la misma para todos los casos trabajando a diferentes caudales totales de gas [66].

En nuestro caso la Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ), se mantiene una concentración constante de 2000 ppmV de n-hexano, y una relación constante de caudal y peso de catalizador (velocidad espacial):

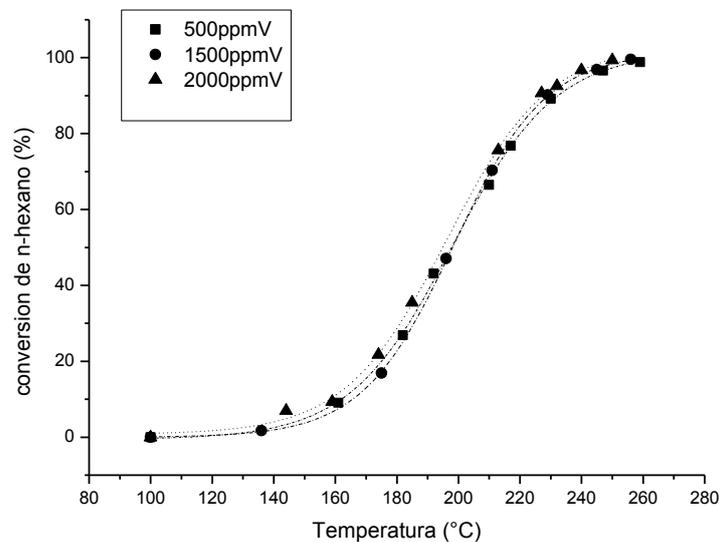
$$\frac{Q}{W} = S = 80h^{-1} \quad (6.3)$$

### 6.1 Experimentos realizados para el modelado cinético

Como es necesario trabajar en condiciones pseudo-diferenciales, se han realizado experimentos cuyas conversiones globales han sido menores al 30 % y como el lecho catalítico se ha dividido en diez partes (diez reactores diferenciales en serie), la conversión en cada reactor fue menor al 3 %. Las variables consideradas en el estudio cinético con el sistema  $Ce_{\alpha}-Mn_{1-\alpha}O_2$  con  $\alpha=0.67$  y  $t_e=24h$  fueron conservando constante la velocidad espacial para estudiar la influencia de la concentración inicial y conservando constante la concentración inicial para establecer la influencia de la velocidad espacial.

### 6.1.1 Influencia de la concentración inicial

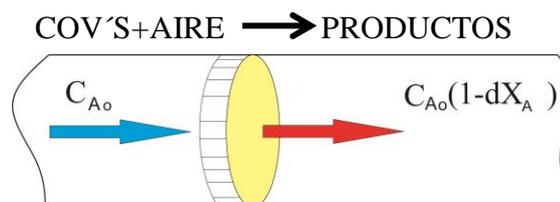
La influencia de la concentración inicial, realizada con experimentos a diferentes concentraciones iniciales de n-hexano: 500, 1500 y 2000 ppmV a  $S = 80 \text{ h}^{-1}$ , se muestra en la figura 6.5. Se observa que la concentración inicial de n-hexano en la corriente de alimentación no influye en la conversión alcanzada a una temperatura determinada, lo que parece indicar que la reacción es de pseudo primer orden con respecto a la concentración de n-hexano. Para mostrar en detalle la cinética se deducirá en el acápite siguiente la ecuación general de la dependencia de la conversión en función de la concentración inicial.



*Figura 6.5 Influencia de la concentración inicial en la combustión de n-hexano con el óxido Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ),  $S=80h^{-1}$ .*

### 6.1.2 Dedución de la dependencia del % conversión ( $X_A$ ) con respecto a la concentración inicial

Para un reactor diferencial (figura 6.6) se tiene un sustrato (COV) que reacciona en aire y combustiona, de acuerdo a la siguiente ecuación:



*Figura 6.6 Reactor diferencial.*

Donde  $dX_A$  es la diferencial de  $X_A$  que se transporta según la ecuación general de balance de materia:

Entrada (E) – Salida (S) + Generado (G) = Acumulado (A) = 0 (En estado estacionario)

$$dG = r_A dV \text{ (generado)} \quad (6.4)$$

Para una variación diferencial:  $QC_{Ao} - QC_{Ao}(1 - dX_A) + r_A dV = 0$  (6.5)

$$QC_{Ao} - QC_{Ao} - QC_{Ao} dX_A = -r_A dV \quad (6.6)$$

Integrando desde la entrada del COV en el reactor ( $X_A=0$ ) hasta la salida ( $X_A$  salida):

$$\int_{X_A=0}^{X_A=salida} \frac{QC_{Ao}}{-r_A} dX_A = \int_{V=0}^{V_{reactor}} dV \quad (6.7)$$

$$\frac{V}{QC_{Ao}} = \frac{V}{F_{Ao}} = \frac{\tau \text{ (tiempo espacial)}}{C_{Ao}} \quad (6.8)$$

$$\int \frac{QC_{Ao}}{-r_A} dX_A = \int \frac{VC_{Ao}}{\tau} \frac{dX_A}{-r_A} = V \quad (6.9)$$

Considerando una reacción cinética de orden 1:  $-r_A = kC_{Ao}(1 - X_A)$  (6.10)

Entonces :  $\int \frac{C_{Ao}}{\tau} \frac{dX_A}{kC_{Ao}(1 - X_A)} = 1$  (6.11)

$$\int_{X_{Ao}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{(1 - X_A)} = k\tau \quad (6.12)$$

$$\int_{X_{Ao}}^{X_{As}} \frac{d(1 - X_A)}{(1 - X_A)} = -k\tau \quad (6.13)$$

$$\ln(1 - X_A) \Big|_{X_{Ao}=0}^{X_{As}} = -k\tau \quad (6.14)$$

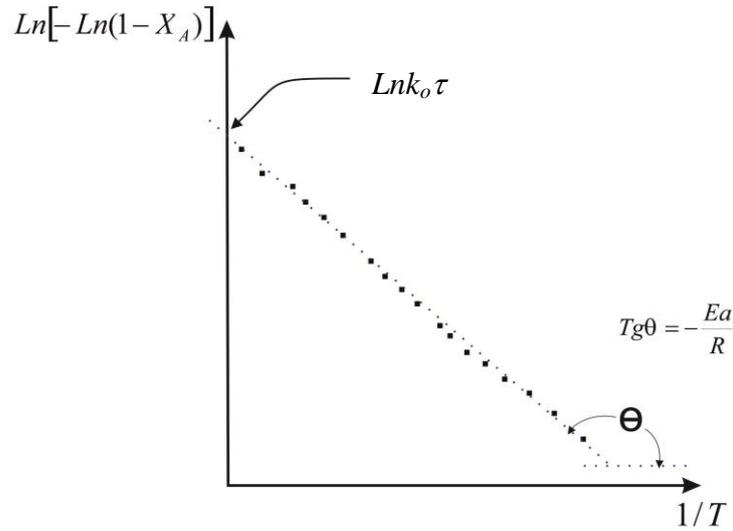
$$\ln(1 - X_A) = -k\tau \quad (6.15)$$

$$-\ln(1 - X_A) = k\tau = k_o \left( e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \tau \quad (6.16)$$

$$\ln[-\ln(1 - X_A)] = \ln k_o \tau - \frac{E_a}{RT} \quad (6.17)$$

Por lo tanto tenemos:  $\ln[-\ln(1 - X_A)] = B - \frac{E_a}{R} (1/T)$  (6.18)

Si se gráfica, donde  $X_A$  es la conversión a la salida tendríamos lo siguiente:



**Figura 6.7** Si la dependencia de  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-X_A)]$  vs.  $1/T$  es lineal entonces se tiene una reacción de primer orden o la combustión del COV's sigue una cinética de primer orden.

Haciendo los cálculos respectivos para el catalizador Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_c= 24\text{h}$ ) (según la tabla 6.1) tenemos que la ecuación de la recta es:  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-X_A)] = -1885.6(1/T) + 8.97$  en donde la  $E_a$  es  $15677.5\text{J/mol}$  y  $k_o$  es  $174.8\text{ s}^{-1}$ .

**Tabla 6.1** Datos de la temperatura ( $T$ ) con el porcentaje de conversión ( $X_A$ ) para determinar la dependencia lineal de  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-X_A)]$  vs.  $1/T$ .

Temperatura (°C)	Conversión (%)	(1/T)	ln(-ln(1-X <sub>A</sub> ))
159	9.34151572	0.00628931	-2.322067047
174	21.7634496	0.00574713	-1.404730258
185	35.4754567	0.00540541	-0.825252121
200	75.6228327	0.005	0.344669448
218	92.5347697	0.00458716	0.953553337
214	90.685815	0.0046729	0.864421137
228	96.7592695	0.00438596	1.232376986
245	99.3223965	0.00408163	1.608309902

En caso general: 
$$-r_A = k[C_{AO}(1-X_A)]^n \tag{6.19}$$

$$\int \frac{C_{Ao}}{\tau} \frac{dX_A}{kC_{Ao}^n (1-X_A)^n} = 1 \quad (6.20)$$

$$\int_{X_{Ao}}^{X_A} \frac{d(1-X_A)}{(1-X_A)^n} = -k\tau C_{Ao}^{n-1}, \tau = \frac{V_R}{Q} \quad (6.21)$$

$$\frac{(1-X_A)^{-n+1}}{-n+1} \Big|_{X_A=0}^{X_{As}} = -\frac{kV_R}{Q} C_{Ao}^{n-1} \quad (6.22)$$

$$\frac{(1-X_A)^{-n+1}}{-n+1} - \frac{1}{-n+1} = -\frac{kV_R}{Q} C_{Ao}^{n-1} \quad (6.23)$$

$$-\frac{1}{(1-X_A)^{(n-1)}(n-1)} + \frac{1}{n-1} = -\frac{kV_R}{Q} C_{Ao}^{n-1} \quad (6.24)$$

$$\frac{1}{n-1} + \frac{kV_R}{Q} C_{Ao}^{n-1} = \frac{1}{(1-X_A)^{(n-1)}(n-1)} \quad (6.25)$$

$$1 + \frac{kV_R}{Q} (n-1) C_{Ao}^{n-1} = \frac{1}{(1-X_A)^{(n-1)}} \quad (6.26)$$

$$\left[ \frac{1}{1 + \frac{kV_R}{Q} (n-1) C_{Ao}^{n-1}} \right]^{\frac{1}{n-1}} = (1-X_A) \quad (6.27)$$

$$X_A = 1 - \frac{1}{\left[ 1 + \frac{kV_R}{Q} (n-1) C_{Ao}^{n-1} \right]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (6.28)$$

Si  $0 \leq n < 1$ , cuando aumenta la concentración ( $C_{Ao}$ ), disminuye la conversión ( $X_A$ ).

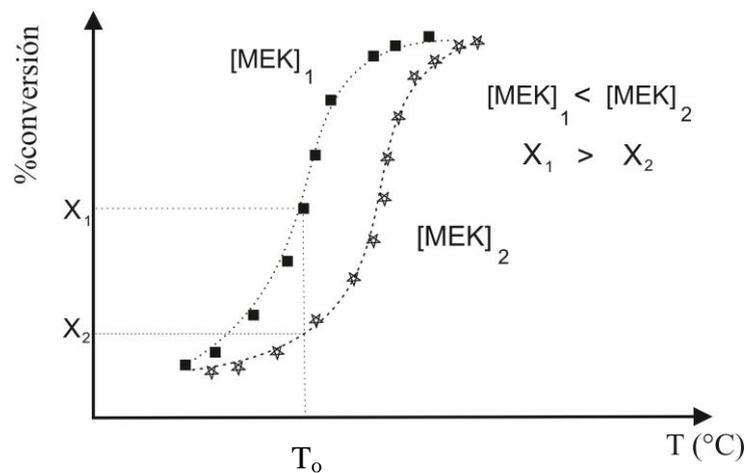
Si tenemos como ejemplo a  $n=0.5$ :

$$X_A = 1 - \frac{1}{\left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{kV_R}{Q} \frac{1}{\sqrt{C_{Ao}}} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (6.29)$$

entonces tendríamos  $X_A = 1 - \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{kV_R}{Q} \frac{1}{\sqrt{C_{A0}}} \right]^{\frac{1}{2}}$  (6.30)

Si  $C_{A0}$  aumenta, en  $\left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{kV_R}{Q} \frac{1}{\sqrt{C_{A0}}} \right]$  aumenta, por lo que  $1 - \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{kV_R}{Q} \frac{1}{\sqrt{C_{A0}}} \right]$  disminuye. Si  $n=1$ ,  $X_A$  sería independiente de  $C_{A0}$ , comprobando nuestra hipótesis formulada en el acápite 6.1.1.

Considerando que  $n$  está en el intervalo:  $0 \leq n < 1$  en la cinética de combustión de metil etil cetona (MEK) [53], entonces a distintas concentraciones iniciales se puede observar que a menores concentraciones iniciales, las conversiones son mayores para una misma  $T_0$  (figura 6.8).

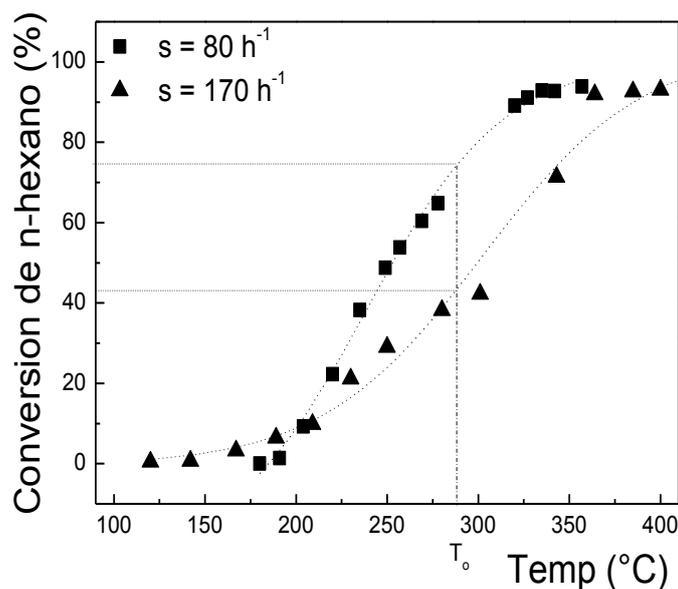


**Figura 6.8** Curvas de Ignición a diferentes concentraciones donde a una temperatura determinada, cuanto mayor es la concentración inicial menor es la conversión.

### 6.1.3 Influencia de la velocidad espacial

Con el objeto de conocer la sensibilidad del sistema de reacción ante los cambios en las variables de operación, se han realizado ensayos de actividad en los que manteniendo constante la concentración de 2000ppmV y las demás variables se ha modificado el valor de la velocidad espacial.

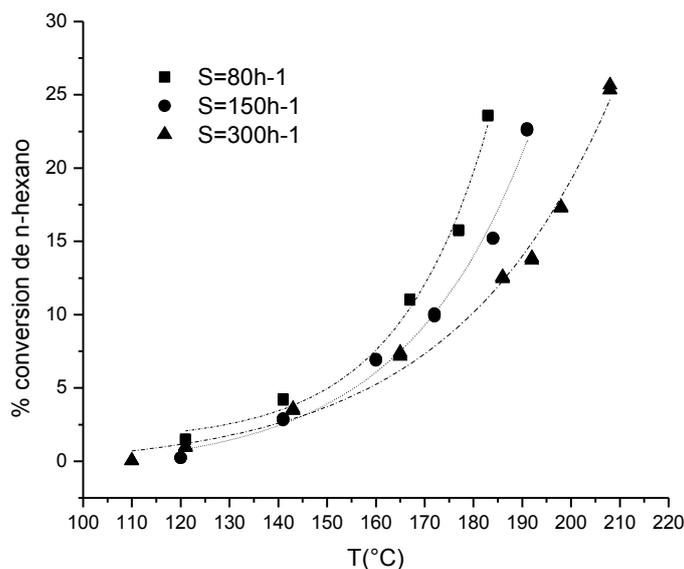
A mayor velocidad espacial se obtendrá menor conversión y esto se ha comprobado experimentalmente al comparar dos curvas de ignición para el catalizador Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e= 24h$ ) con diferente velocidad espacial: 80 y 300 h-1 (figura 6.9).



**Figura 6.9** Influencia de la velocidad espacial en la actividad de Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ),  $[n\text{-hexano}]_o = 2000 \text{ ppmV}$ .

Por tanto, considerando que en este trabajo se ha obtenido una cinética de orden 1 en la combustión de n-hexano, los ensayos de actividad para el estudio cinético se han realizado modificando la velocidad espacial de 80 a 300  $\text{h}^{-1}$ , como se muestra en la figura 6.9. La diferencia de temperaturas de ignición es de aproximadamente 20 °C cuando la velocidad espacial aumenta de 80  $\text{h}^{-1}$  a 300  $\text{h}^{-1}$ . Es importante destacar que durante los ensayos de reacción nunca se detectó la presencia de CO como producto intermedio de combustión en las condiciones de operación ensayadas. La buena capacidad oxidativa del sistema Ce-Mn observada en las curvas TPR (figura 3.9) está relacionada con la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria promocionada por la manganesa, permitiendo la promoción de reacciones como la oxidación de productos intermedios como el CO.

Cuando las curvas de ignición se trabajan a conversiones menores del 30% para diferentes velocidades espaciales a una misma concentración inicial se puede observar en la figura 6.10 la misma tendencia de lo expuesto en el acápite 6.1.3 y el sistema opera bajo control cinético.



**Figura 6.10** curvas de ignición hasta el 30% del mejor catalizador Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ), cada punto se repite 3 veces.

## 6.2 Modelos cinéticos potenciales y mecanísticos

### 6.2.1 Criterios estadísticos de selección del modelo

Cuando se realiza un ajuste numérico de una serie de datos es necesario establecer un criterio de comparación y determinar el modelo que mejor ajuste los datos experimentales. La comparación estadística entre los diferentes modelos desarrollados en el presente trabajo se ha realizado mediante la aplicación de 2 criterios estadísticos:

- 1.- **El criterio de selección de modelos** (MSC, por su acrónimo en inglés *Model Selection Criterion*), obtenido con el método Levenberg-Marquardt usado para minimizar la suma de cuadrados de las desviaciones. Este criterio está derivado del Criterio de Información de Akaike y permite hacer una comparación directa entre modelos con distinto número de parámetros ( $p$ ) que se requieren para obtener el ajuste. El ajuste más adecuado será aquél que tenga mayor valor de MSC, ya que se desea maximizar el “contenido de información” del modelo, es decir, obtener la bondad de un ajuste teniendo en cuenta también la sencillez del mismo minimizando el número de parámetros.
- 2.- El segundo criterio es **el coeficiente de determinación** (DC por su acrónimo en inglés *Determination Coefficient*) [68].

El MSC y el DC se definen de la siguiente manera:

$$MSC = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - \bar{C}_{obs,i})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{obs,i} - C_{cal,i})^2} \right) - \frac{2p}{n} \quad (6.31)$$

$$DC = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n (C_{obs,i} \cdot C_{cal,i}) - \frac{\sum_{i=1}^n C_{obs,i} \cdot \sum_{i=1}^n C_{cal,i}}{n} \right]^2}{\left[ \sum_{i=1}^n (C_{obs,i})^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n C_{obs,i})^2}{n} \right] \cdot \left[ \sum_{i=1}^n (C_{cal,i})^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n C_{cal,i})^2}{n} \right]} \quad (6.32)$$

Donde: “p” se refiere al número de parámetros, “n” se refiere al número de datos experimentales, “C<sub>obs</sub>” y “C<sub>cal</sub>” son las concentraciones de n-hexano (expresadas en ppmV) a la salida del reactor que se obtienen experimentalmente y las calculadas según el modelo cinético aplicado, respectivamente.

### 6.2.2 Modelos considerados para la desaparición de n-hexano

Como primera aproximación al problema se realiza una primera selección de modelo, teniendo sólo en cuenta la velocidad de desaparición de n-hexano y sin considerar la distribución de productos obtenidas en la reacción. Los modelos cinéticos propuestos en este trabajo han sido: potencial, Mars-Van Krevelen y Langmuir-Hinshelwood, que se aplican usualmente en reacciones de combustión de COV's [69, 70, 71].

#### A) Modelo potencial

La velocidad de reacción de desaparición de n-hexano puede ser expresada de acuerdo a un modelo potencial como:

$$n\text{-hexano} + O_2 \rightarrow \text{Productos}$$

$$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = k \cdot C_{n\text{-hexano}}^n \cdot C_{O_2}^m \quad (6.33)$$

Donde:

$-r_{n\text{-hexano}}$  : velocidad de desaparición de la n-hexano [ppmV·h<sup>-1</sup>]

$K$  : constante de velocidad de reacción [(ppmV)<sup>1-n-m</sup>·h<sup>-1</sup>]

$C_{n\text{-hexano}}$ : concentración de n-hexano [ppmV].

$C_{O_2}$  : concentración de  $O_2$  [ppmV].

$n, m$  : órdenes de la reacción respecto al n-hexano y oxígeno, respectivamente

Como se ha trabajado en condiciones de gran exceso de oxígeno, su concentración puede asumirse constante, por lo que se englobaría dentro de la constante  $k$ , para dar:

$$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = k' \cdot C_{n\text{-hexano}}^n \quad (6.34)$$

Con  $k'$ , constante de tipo Arrhenius:

$$k' = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (6.35)$$

Donde:

$k_0$ : factor pre-exponencial, mismas unidades que  $k'$  [(ppmV)<sup>1-n</sup>·h<sup>-1</sup>]

$R$ : constante universal de los gases = 8,314 J/(mol·K)

$E_a$ : energía de activación [J/mol]

$T$ : temperatura [K]

Para que la convergencia del programa SCIENTIST sea más rápida y eficiente se ha parametrizado la constante  $k'$  considerando una temperatura de referencia,  $T_m$ , y calcular la constante  $k'(T)$  en relación al valor de la constante  $k'(T_m)$  de acuerdo a la expresión:

$$\frac{k'(T)}{k'(T_m)} = \frac{k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}}{k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right)}} \quad (6.36)$$

Despejando queda:

$$k'(T) = k'(T_m) e^{\left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)} \quad (6.37)$$

En este trabajo se ha seleccionado la temperatura  $T_m$  muy próxima a la temperatura de trabajo que en el caso del catalizador  $Ce_\alpha Mn_{1-\alpha} O_2$  ( $\alpha=2/3$  a  $t_e=24h$ ) ha sido de 170° C. Es menester indicar que el valor de  $T_m$  no afecta el resultado final pero si es importante incluirlo en el cálculo de la constante  $k'$ .

Con la expresión 6.34 y la constante parametrizada según 6.37 se ha aplicado el programa **Micromath Scientist** para el ajuste matemático de los datos experimentales. Los datos de entrada en los modelos aplicados en este trabajo ha sido: las concentraciones de n-hexano a la entrada y salida del reactor, las velocidades espaciales y la temperatura de combustión.

En el modelo potencial los datos de salida son el orden de la reacción con respecto a n-hexano, el factor pre-exponencial y la energía de activación.

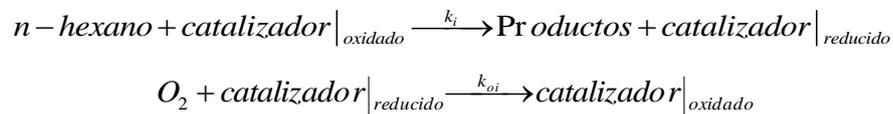
### B) Modelo Mars-Van Krevelen

Un modelo mecanístico de tipo Mars-Van Krevelen aplicado al caso de combustión de COV's supone lo siguiente [70]:

-Los centros activos del óxido metálico (catalizador) reaccionan con el COV, en este caso n-hexano, oxidándolo, para dar centros activos reducidos.

-Los centros activos reducidos en la anterior etapa reaccionan con el O<sub>2</sub>, para oxidar el catalizador, regenerándolo.

El mecanismo puede representarse de esta manera para este trabajo:



Para este esquema reaccionante las ecuaciones de desaparición de n-hexano y O<sub>2</sub> pueden plantearse de la siguiente forma:

$$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = k_i \cdot C_{n\text{-hexano}} \cdot \theta \quad (6.38)$$

$$-r_{O_i} = \frac{-dC_{O_i}}{dt} = k_{oi} \cdot C_{O_i} \cdot (1 - \theta) \quad (6.39)$$

Representando  $\theta$  es la fracción de centros activos oxidados del catalizador y  $(1-\theta)$ , el de los reducidos.

Considerando  $\alpha$  los moles de oxígeno necesarios para oxidar un mol de n-hexano, entonces se puede establecer lo siguiente:  $\alpha$  es a un 1 mol de n-hexano como  $-r_{O_i}$  es a  $-r_{n\text{-hexano}}$ .

Entonces:  $-r_{O_i} = \alpha(-r_{n\text{-hexano}})$ . Las ecuaciones 6.38 y 6.39 se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\frac{1}{-r_{n\text{-hexano}}} = A + \frac{B}{C_{n\text{-hexano}}} \quad (6.40)$$

Con:

$$A = \frac{\alpha}{k_{oi} C_{oi}} \quad (6.41)$$

$$B = \frac{1}{k_i} \quad (6.42)$$

Como  $\alpha$  es constante y la concentración de oxígeno puede suponerse constante, queda una ecuación final de este tipo:

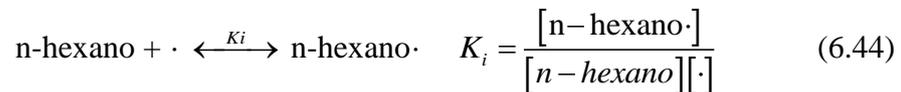
$$\frac{1}{-r_{n\text{-hexano}}} = \frac{1}{k_{MVK}} + \frac{1}{k'_{MVK} \cdot C_{n\text{-hexano}}} \quad (6.43)$$

Siendo  $k_{MVK}$  y  $k'_{MVK}$  dos constantes tipo Arrhenius, que se parametrizan según la expresión 6.37. Con las constantes parametrizadas y la ecuación de velocidad 6.43 se ha aplicado el programa *Scientist*. Los datos de salida en este modelo son las constantes  $k_{MVK}$  y  $k'_{MVK}$ , que como cada una tiene 2 constantes,  $k_0$  constante pre-exponencial con su correspondiente  $E_A$ , energía de activación, en total el modelo trabaja con 4 constantes.

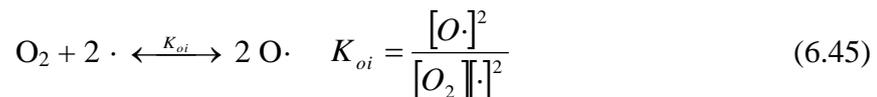
### C) Modelo Langmuir-Hinshelwood

Los modelos mecanísticos de Langmuir-Hinshelwood suponen la adsorción en los centros activos, pudiendo ser adsorción molecular, asociativa o con disociación de las moléculas (disociativa), siendo estas especies adsorbidas las que reaccionan entre sí para dar los productos; estos últimos no se adsorben sobre la superficie del catalizador [70]. El modelo cinético considera que la etapa limitante es la reacción superficial de las especies adsorbidas, estando las etapas de adsorción en equilibrio. El sistema reaccionante que propone el modelo L-H es el siguiente:

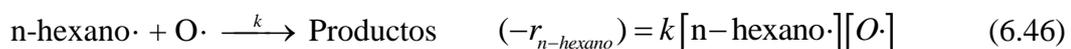
#### Adsorción molecular de n-hexano:



#### Adsorción disociativa del oxígeno:



#### Reacción superficial:



Siendo  $\cdot$  los centros activos libres del catalizador, las concentraciones  $[n\text{-hexano}]$ ,  $[O_2]$ ,  $[O\cdot]$  y  $[\cdot]$ , expresadas como fracciones molares las correspondientes a n-hexano,  $O_2$ ,  $O$  (oxígeno adsorbido) y a los centros activos, respectivamente.

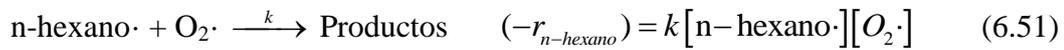
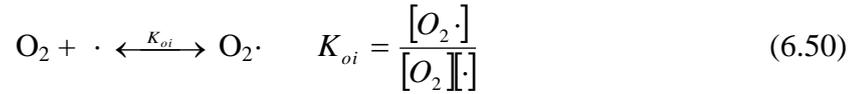
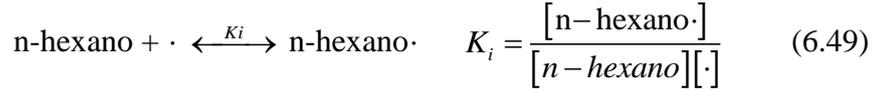
Realizando el balance de materia sobre la superficie del catalizador, con las concentraciones adsorbidas se tendría lo siguiente:

$$1 = [\cdot] + [n\text{-hexano}\cdot] + [O\cdot] \quad (6.47)$$

Calculando  $-r_{\text{hexano}}$  en (6.46) en función de las constantes  $K_i$ ,  $K_{oi}$ ,  $C_{oi}$ ,  $C_i$  se obtiene la ecuación de velocidad de desaparición de n-hexano considerando la adsorción disociativa del oxígeno (6.45):

$$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = \frac{kK_i C_{n\text{-hexano}} \sqrt{K_{oi} C_{oi}}}{(1 + \sqrt{K_{oi} C_{oi}} + K_i C_{n\text{-hexano}})^2} \quad (6.48)$$

Para la adsorción molecular del oxígeno se procede de forma similar:



Aplicando un balance de materia a los centros activos:

$$1 = [\cdot] + [\text{n-hexano} \cdot] + [\text{O}_2 \cdot] \quad (6.52)$$

Así resulta, para la adsorción molecular de oxígeno:

$$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = \frac{kK_i C_{n\text{-hexano}} K_{oi} C_{oi}}{(1 + K_{oi} C_{oi} + K_i C_{n\text{-hexano}})^2} \quad (6.53)$$

Este mecanismo se puede simplificar, ya que la concentración de oxígeno es constante. También hay que decir que no es objetivo de este trabajo discernir si la adsorción del oxígeno es molecular o disociativa, ya que el producto de su concentración por su constante de adsorción es constante, esté elevado a  $\frac{1}{2}$  (adsorción disociativa) o no (adsorción molecular), es indiferente a la hora de simplificar el modelo. Así, y como este factor es constante, se pueden simplificar ambas ecuaciones multiplicando y dividiendo por  $(1 + K_{oi} C_{oi})^2$  o  $(1 + \sqrt{K_{oi} C_{oi}})^2$  según el tipo de adsorción de oxígeno, obteniendo la ecuación de velocidad simplificada para ambas suposiciones:

$$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot C_{n\text{-hexano}}}{(1 + k'_{LH} \cdot C_{n\text{-hexano}})^2} \quad (6.54)$$

Siendo para la adsorción molecular del oxígeno:

$$k_{LH} = \frac{kK_i K_{oi} C_{oi}}{(1 + K_{oi} C_{oi})^2} \quad \text{y} \quad k'_{LH} = \frac{K_i}{(1 + K_{oi} C_{oi})} \quad (6.55)$$

Y para la disociativa del oxígeno:

$$k_{LH} = \frac{kK_i \sqrt{K_{oi} C_{oi}}}{(1 + \sqrt{K_{oi} C_{oi}})^2} \quad \text{y} \quad k'_{LH} = \frac{K_i}{(1 + \sqrt{K_{oi} C_{oi}})} \quad (6.56)$$

Con la ecuación 6.54 y las dos constantes  $k_{LH}$  y  $k'_{LH}$  como constantes de Arrhenius parametrizadas según (6.37) se ha aplicado el programa *Scientist*. Los datos de salida son las 2 constantes pre-exponenciales con sus respectivas energías de activación, en total 4 constantes, similar a lo obtenido en el modelo MVK. Es necesario anotar que tanto el modelo de MVK como el de LH consideran sólo la transformación de hexano a productos sin discernir si se obtiene CO ó CO<sub>2</sub>. Sin embargo, este procedimiento ha permitido describir con buena aproximación el modelo cinético desde un punto de vista no mecanístico. Un resumen de las ecuaciones de velocidad a la salida del reactor se muestra en la tabla 6.2

**Tabla 6.2** Resumen de las ecuaciones de velocidad para la desaparición de n-hexano.

Modelo	Definición de $(-r_{n\text{-hexano}})$
Potencial	$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = k' \cdot C_{n\text{-hexano}}^n$
Mars- Van Krevelen	$\frac{1}{-r_{n\text{-hexano}}} = \frac{1}{k_{MVK}} + \frac{1}{k'_{MVK} \cdot C_{n\text{-hexano}}}$
Langmuir-Hinshelwood	$-r_{n\text{-hexano}} = \frac{-dC_{n\text{-hexano}}}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot C_{n\text{-hexano}}}{(1 + k'_{LH} \cdot C_{n\text{-hexano}})^2}$

### 6.3 Uso del Programa *Scientist*

Para la obtención del modelo cinético en la combustión de n-hexano en un reactor de flujo pistón, mediante ajustes matemáticos, se ha usado el programa *Micromath Scientist™ v.2.01 for Windows* de Micromath Scientific Software. Este programa permite realizar iteraciones simultáneas, es decir, cálculos sucesivos a partir de parámetros iniciales, entregando finalmente los parámetros finales calculados estadísticamente indicando el valor de coeficiente del modelo cinético (MSC), que se detalló anteriormente en el acápite 6.2.1

Para la obtención del mejor modelo representativo de la desaparición de n-hexano se sigue el esquema de programa descrito a continuación:

<i>*Variables independientes</i>	Concentración inicial de n-hexano (figura 6.11), velocidad espacial y temperatura.
<i>*Variables dependientes</i>	Concentración final de n-hexano (figura 6.11).
<i>Parámetros</i>	Constantes (Energía de activación y factor pre-exponencial) y orden de reacción para el modelo potencial.
<i>*Inicio del programa</i>	Definición de las constantes tipo Arrhenius parametrizadas según expresión 6.37. División del lecho simulado en cinco diferenciales de volumen, para simular el lecho fijo como cinco reactores diferenciales de mezcla perfecta en serie del mismo peso de catalizador. Definición de la velocidad de reacción de desaparición de n-hexano según el modelo y en cada diferencial de volumen, calculando las concentraciones de salida, que servirán de entrada en el siguiente diferencial de volumen para calcular la velocidad de reacción (figura 6.11).

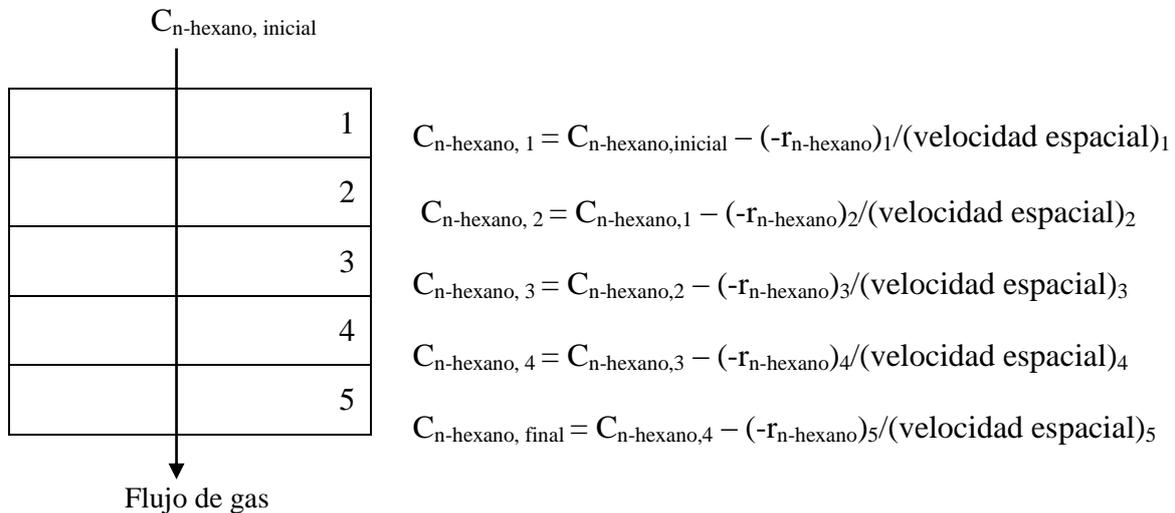
La ecuación  $C_{MEK_i} = C_{MEK_{i-1}} - (-r_{MEK})_i / (\text{velocidad espacial})_i$  ha sido obtenida a partir de la ecuación (6.2) para reactores diferenciales, sabiendo que:

$$\tau = \frac{1}{\text{Velocidad Espacial}} = \frac{1}{S} \quad [h] \quad (6.57)$$

En este trabajo, la velocidad de reacción es expresada en  $\text{ppmV} \cdot \text{h}^{-1}$ , y la velocidad espacial en  $\text{h}^{-1}$ , con lo que se es consecuente con las unidades. Notar que la velocidad espacial usada  $(\text{velocidad espacial})_i$ , no es la global, sino que es la velocidad espacial en cada reactor diferencial por separado. Así:

$$(\text{velocidad espacial})_i = (\text{velocidad espacial global}) \cdot n \quad (6.58)$$

Siendo  $n$  el número de reactores diferenciales idénticos en que se ha dividido el lecho fijo integral. Esquema seguido para la obtención del modelo al aplicar el programa SCIENTIST se muestra en la figura 6.11.



**Figura 6.11** Ejemplo del esquema del reactor integral dividido en 5 reactores diferenciales aplicado en el programa SCIENTIST considerando la concentración de  $n$ -hexano a la salida como variable dependiente.

Todas las constantes de velocidad definidas son de tipo Arrhenius y, por tanto, han sido parametrizadas según expresión 6.37. Las ecuaciones aplicadas de las velocidades de desaparición de  $n$ -hexano según el modelo potencial, MVK y LH se muestran en la tabla 6.2.

## 6.4 Resultados y elección de modelo

Los resultados obtenidos tras el ajuste de la velocidad de desaparición de  $n$ -hexano con el programa *Micromath Scientist* se muestran en las tablas 6.3 al 6.5. Notar que las energías de activación y constantes cinéticas parametrizadas de los modelos de Mars-Van Krevelen y de Langmuir-Hinshelwood son aparentes, ya que vienen de la simplificación y, por tanto, son combinación matemática de constantes reales.

A partir de esta aproximación cinética sin considerar la distribución de productos de la combustión de  $n$ -hexano, el modelo de Langmuir-Hinshelwood presenta el valor más alto de MSC en el ajuste de los datos experimentales. Esto coincide con algunos autores, por ejemplo Tseng y col. que lo aplicaron para la incineración catalítica del estireno [70] y Szabo y col. que aplican una variante de este modelo para la oxidación del hexano sobre  $\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$  [71].

**Tabla 6.3** Resultados de ajuste según el modelo Potencial.

Catalizador	Ce-Mn ( $\alpha=0.67$ a $t_e=24h$ )
DC	0.963
Correlación <sup>(1)</sup>	0.988
$R^2$ <sup>(2)</sup>	0.999
MSC	3.220
$k_{POT}(T_r^{(3)})$ [ppmVh <sup>-1</sup> ]	12.5
$E_a$ [kJ/mol]	91.193
Orden de reacion ( n )	1

**Tabla 6.4** Resultados de ajuste según el modelo Mars-Van Krevelen.

Catalizador	Ce-Mn ( $\alpha=0.67$ a $t_e=24h$ )
DC	0.961
Correlación <sup>(1)</sup>	0.989
$R^2$ <sup>(2)</sup>	0.999
MSC	3.200
$k_{MVK}(T_r^{(3)})$ [ppmVh <sup>-1</sup> ]	11.5
$E_a$ [kJ/mol]	99.678
$k'_{MVK}(T_r^{(3)})$ [ppmVh <sup>-1</sup> ]	$9.0 \times 10^9$
* $E'_a$ [kJ/mol]	$-4.0 \times 10^5$

**Tabla 6.5** Resultados de ajuste según el modelo Langmuir-Hinshelwood

Catalizador	Ce-Mn ( $\alpha=0.67$ a $t_e=24h$ )
DC	0.962
Correlación <sup>(1)</sup>	0.988
$R^2$ <sup>(2)</sup>	0.999
MSC	3.255
$k_{LH}(T_r^{(3)})$ [ppmVh <sup>-1</sup> ]	$1.3 \times 10^{-8}$
* $E_a$ [kJ/mol]	-13.946
$k'_{LH}(T_r^{(3)})$ [ppmVh <sup>-1</sup> ]	12.5
$E'_a$ [kJ/mol]	91.138

(\*)Nota : son energías aparentes

(1) La correlación entre 2 variables se define por la expresión:

$$\text{Correlación} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

donde  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  son los valores medios de las variables  $x$  e  $y$  respectivamente,  $n$  el número de puntos y  $w_i$  los pesos estadísticos aplicados a los puntos

(2)  $R^2$  se define por la expresión:

$$R^2 = \frac{\left| \sum_{i=1}^n w_i C_{obs_i}^2 - \sum_{i=1}^n w_i (C_{obs_i} - C_{cal_i})^2 \right|}{\sum_{i=1}^n w_i (C_{obs_i})^2}$$

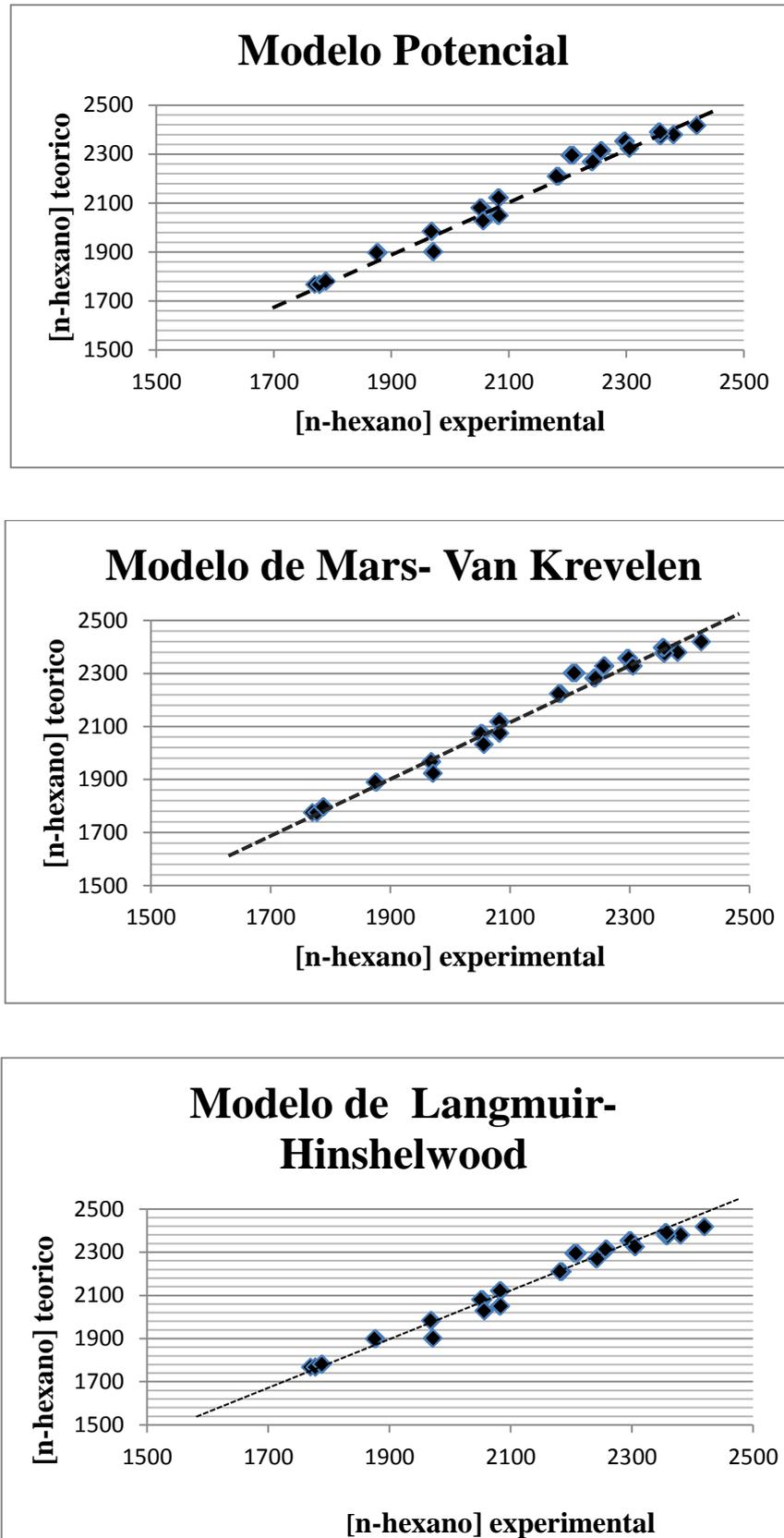
donde " $C_{obs}$ " y " $C_{cal}$ " tiene el mismo significado que en la expresión 6.31.

(3)  $T_r$  temperatura de referencia. Para el catalizador Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e= 24h$ ) es a  $170^\circ\text{C}$ .

En la figura 6.12 se representan las dependencias de la concentración de hexano calculada a la salida del reactor según el modelo cinético ( $[\text{n-hexano}]_{\text{teórico}}$ ) frente a su correspondiente valor experimental ( $[\text{n-hexano}]_{\text{experimental}}$ ) para el catalizador Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e= 24h$ ). Como el modelo Potencial me indica solo las energía de activación y la constante de velocidad se tomara en cuenta el modelo mecanístico de Langmuir-Hinshelwood respecto al de Mars-Van Krevelen que ha presentado un mayor valor de MSC de ajuste de los datos experimentales, la expresión final de la velocidad de desaparición de n-hexano calculada a la temperatura de  $170^\circ\text{C}$  según este modelo es la siguiente:

Para Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e= 24h$ ) a  $170^\circ\text{C}$ :

$$-r_{\text{n-hexano}} = \frac{-dC_{\text{n-hexano}}}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot C_{\text{n-hexano}}}{(1 + k'_{LH} \cdot C_{\text{n-hexano}})^2} = \frac{1.3 \times 10^{-8} \cdot C_{\text{n-hexano}}}{(1 + 12.5 C_{\text{n-hexano}})^2}$$



**Figura 6.12** Comparación de los valores teóricos de [n-hexano] a la salida del reactor calculados según los diferentes modelos frente a su valor experimental para Ce-Mn ( $\alpha=0.67$  a  $t_e=24h$ ).

# **CAPITULO VII**

## **RESULTADOS FINALES, CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS**

### **RESULTADOS FINALES**

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

#### **A. RESPECTO A LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

- Se han preparado por el método de coprecipitación a pH constante ( $\text{pH} \approx 7.5$ ) los catalizadores máxicos de Ce-Mn de composición  $\alpha=0, 0.33, 0.5, 0.67$  y  $1$  a tiempos de envejecimiento de 4h, 18h y 24h donde el tiempo de envejecimiento contribuye a la formación de fases activas. Los resultados de análisis por adsorción –desorción de  $\text{N}_2$  muestra la presencia de mesoporosidad y cuya histéresis es de tipo H1 por la presencia de poros cilíndricos pero a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento no se ejerce influencia sobre la forma y tamaño de los poros además el tiempo de envejecimiento a permitido aumentar el área superficial. Los difractogramas de los óxidos mixtos muestran picos correspondiente a la cerianita, similar a la fluorita, se comprobó que a medida que la cantidad de Ce aumenta, el ancho de los picos aumentaban, disminuyendo así el grado de cristalinidad de las muestras y esto se corrobora con el aumento del área superficial y la disminución del tamaño de la cristalita. La presencia de las fases mixtas en los óxidos preparados Ce-Mn fue también verificada por el análisis TGA, al calentar la muestra de carbonato inicial de Ce-Mn a la temperatura de calcinación correspondiente se comprobó que la pérdida de masa no constituye una mezcla física de óxidos. Los resultados obtenidos del análisis de TPR muestra que los perfiles de  $\text{H}_2$ -TPR de bajo a alto contenido de Ce en las muestras de óxidos mixtos sugiere la ausencia de fases segregadas. Por ultimo para esta serie de catalizadores se tuvo como referencia un análisis de XPS para las muestras con tiempo de envejecimiento de 4h, donde se sugiere que los sitios de Ce son preferentemente posicionados en la superficie del sólido en contraste con el bulk de las posiciones del Mn; sin embargo, cuando el contenido de Ce es mayor esta segregación de Ce hacia la superficie de los sólidos disminuye, estos resultados XPS también revelaron que el incremento con el tiempo de envejecimiento no tiene ningún efecto significativo sobre la composición de la superficie.

- Los catalizadores másicos de Cu-Mn de composición molar  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Mn}} = 1:0, 0:1, 1:1, 1:2, 2:1, 1:3$  y  $3:1$  se obtuvieron por el método de autocombustión utilizando dos agentes de autocombustión que son el etilenglicol (EG) y el ácido cítrico (CIT); ambos indican que el área superficial es un factor muy importante en la actividad catalítica, aun así es importante también el efecto sinérgico entre los metales y la carga de manganeso en el catalizador, el análisis por adsorción –desorción de  $\text{N}_2$  se observa que todas las isothermas son de tipo IV correspondiente a sólidos micromesoporosos, con presencia preferente de mesoporosidad. El  $\text{MnO}_x$  presenta poros laminares y todos los óxidos mixtos considerando al óxido de Cobre presentan poros cilíndricos. En los difractogramas de las muestras preparadas con los diferentes agentes de combustión no se observaron diferencias sustanciales; se detecta presencia de picos correspondientes a las fases  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (hopcalita) y  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .

Por último los catalizadores de Ce-Pr de composición  $x=0.1, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65, 0.8$  y  $0.9$  fueron preparados mediante el método de coprecipitación convencional ( $\text{pH}\approx 9$ ), los resultados de los análisis de adsorción –desorción de  $\text{N}_2$  presentan isothermas tipo IV que corresponden a sólidos micro-mesoporosos con formación preferente de mesoporosidad con ciclos de histéresis de tipo H1, atribuido a sólidos de poros estrechos y cilíndricos. Con respecto a los difractogramas, los catalizadores de óxidos mixtos presentan la misma estructura tipo fluorita de la ceria pura con un ligero aumento del ancho de los picos a medida que aumenta el contenido de Pr. La inserción de Pr en la estructura cristalina en el catalizador  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$  logró ser más eficaz que las muestras simples debido a una mayor superficie BET y mejor posicionamiento del Pr en la muestra mixta.

## **B. RESPECTO A LA ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS OXIDOS SIMPLES Y MIXTOS**

- Los resultados que se obtuvieron en los ensayos catalíticos de los catalizadores de Ce-Mn demuestran que la inserción de Ce ( a mayor  $\alpha$ ) en la estructura de  $\text{MnO}_x$ , permitió mejorar la actividad de los mixtos de manera significativa, los mejores resultados se obtuvieron con las muestras mixtas en comparación con los correspondientes a los óxidos simples. La mejor eficiencia de los catalizadores mixtos se puede explicar por las bajas temperaturas de reducibilidad en comparación con las correspondientes a las simples y esto 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 completa de n-hexano, que fueron siempre menores a 320°C, incluso por debajo de 238°C para el caso de la muestra  $\alpha=0.67$  con tiempo de envejecimiento de 24h.

- En los ensayos catalíticos de Cu-Mn, los catalizadores preparados por el método CIT son capaces de lograr la combustión total del n-hexano a menores temperaturas, también los resultados revelan que la superficie específica ha sido un factor importante pues las muestras mixtas con mayor superficie mostraron las actividades más altas como el caso de los catalizadores Cu1-Mn3 por el método CIT con una temperatura de 261,7°C (conversión al 95% ) y Cu1-Mn2-metodo EG de 277,4°C (de conversión al 95%). La presencia simultánea del Mn en la estructura del CuOx permitió mejorar la actividad de los catalizadores, probablemente debido a la estructura hopcalita, confirmada por el análisis de XRD.
- Por último en los ensayos catalíticos de Ce-Pr, las conversiones de las muestras mixtas se inician aproximadamente a 250°C y presentan conversiones catalíticas al 95% a temperaturas menores a 440 °C, particularmente, con el catalizador mixto  $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$  que alcanza eliminar al n-hexano a 356,2°C. La inserción de cierta cantidad de praseodimio en la red cristalina de la ceria involucro un efecto positivo en la actividad del óxido mixto resultante.
- Con respecto a la selectividad, en general todo los catalizadores másicos (simples y mixtos ) han presentado una conversión total a productos de combustión total (CO<sub>2</sub>). En algunos casos particulares se han obtenido CO como subproducto en cantidades menores a 1%, que no representan un componente importante a considerar.

### **C. RESPECTO AL MODELO CINETICO DEL MEJOR CATALIZADOR**

Para la obtención del modelo cinético se ha seleccionado el catalizador con mejor actividad y estabilidad en la combustión de n-hexano. Según el modelo potencial la energía de activación es 91.2kJ/mol con una constante de velocidad de 12.5ppmV/h y orden de reacción igual a 1, considerando que la conversión es independiente de la concentración inicial del COV.

Aplicando el modelo mecanístico de Langmuir –Hinshelwood y Mars –Van Krevelen, los experimentos mostraron que el modelo Langmuir –Hinshelwood desarrollo mejor la cinética del proceso debido a una energía de activación total baja y un MSC mayor igual a 3.255 frente al modelo de Mars –Van Krevelen con MSC igual a 3.2, y cuya expresión final de desaparición de n-hexano es  $1.3 \times 10^{-8} \cdot C_{n\text{-hexano}} / (1 + 12.5 \times C_{n\text{-hexano}})^2$ . Las constantes obtenidas según Langmuir –Hinshelwood son más convergentes y muy reales. Cabe mencionar que en otros trabajos para el caso del sistema de catalizadores Ce-Mn la velocidad espacial influye sobre la conversión del n-hexano bajo las condiciones de ensayo, siendo las conversiones de menor magnitud cuando ésta aumenta para una misma temperatura. Los cambios de concentración inicial del alcano no afectan la conversión correspondiendo, por lo tanto, a la cinética de una reacción de primer orden con respecto al COV.

## CONCLUSIONES

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

1. Se obtuvieron catalizadores másicos basados en Ce-Mn, Cu-Mn y Ce-Pr, preparados por los métodos de coprecipitación a pH constante, autocombustión y coprecipitación convencional respectivamente. El método de coprecipitación a pH  $\approx$  7.5 del Ce-Mn condujo a mejores actividades catalíticas debido a su textura superficial.
2. Se realizaron más análisis a los catalizadores másicos basados en Ce-Mn por ser el  $Ce_{0.67}Mn_{0.33}O_2$  con  $t_e = 24h$  mejor catalizador, donde se procedió a una verificación de la eliminación de las fases de nitratos y carbonatos (TGA) comprobándose que la pérdida en masa no constituye una mezcla física de óxidos, con respecto a la mejor reducibilidad de los catalizadores (TPR) se comprobó la ausencia de fases segregadas, por ultimo los sitios de Ce son preferentemente posicionado en la superficie del sólido, en contraste con el bulk de las posiciones del Mn (XPS) además el tiempo de envejecimiento no tiene ningún efecto significativo sobre la composición de la superficie.

3. Se realizaron los ensayos catalíticos de todos los sistemas de catalizadores evaluando sus actividades catalíticas; todos los catalizadores másicos (simples y mixtos) son altamente selectivos a productos de combustión total ( $\text{CO}_2$ ). A pesar que en algunos casos se obtuvieron algunos subproductos de combustión parcial (< 1%), como es el caso de los catalizadores de Ce-Pr, estos representaron una minoría a considerar. Según el estudio de las curvas de ignición o light-off, y cuya evaluación resultó ser que el catalizador  $\text{Ce}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  con  $t_e = 24\text{h}$  resultó ser más activo eliminando al n-hexano a una temperatura de  $239.8^\circ\text{C}$  (conversión 95%). Siendo la  $\text{Ce}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  con  $t_e = 24\text{h}$  se procedió al estudio cinético del catalizador donde el modelo que mejor se ajusta es el Langmuir-Hinshelwood calculada a una temperatura de  $170^\circ\text{C}$ .

## SUGERENCIA PARA TRABAJOS FUTUROS

- Los logros de este trabajo han permitido obtener catalizadores activos, selectivos y estables que elimine el n-hexano a temperaturas menores a  $450^\circ\text{C}$ , teniendo en cuenta que el mejor catalizador (Ce-Mn  $\alpha=0.67$  y  $t_e=24\text{h}$ ) lo hizo a  $239.8^\circ\text{C}$ . Sería interesante explorar algún soporte como la  $\gamma$ -alúmina por cuestiones de consumo de material o reactivo de cada catalizador.
- Se puede también sugerir un estudio de eliminación de otro compuesto orgánico volátil como por ejemplo la acetona muy usado en salones de belleza cuyos ambientes no son muy amplios o también hacer pruebas en mezclas de solventes como es el caso del thinner muy usado en la industria serigráfica o talleres de imprenta.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] J.J Spivey, in: G.C. Bond, G. Webb (Eds.), *Complete Oxidation of Volatile Organics Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, V.8, p. 157(1989).
- [2] K. Okumura; T. Kobayachi; H. Tanaka; M. Niwa, *Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports*, Appl. Catal. B., V.44, 325-331 (2003).
- [3] G. Ware (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, V. 103, Springer, Berlin, p. 165(1988).
- [4] Sanz O., Delgado J.J., Navarro P., Arzamendi G., Gandía L.M., Montes M., *VOC's combustion catalysed by platinum supported on manganese octahedral molecular sieves*, Appl. Catal. B, V.110, p. 231-237(2011).
- [5] Goktas A., Mutlu I.H., Yamada Y., Celik E., *Influence of pH on the structural optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O thin films grown by sol-gel method*, J. Alloys Comp., V. 553, 259-266 (2013).
- [6] De Rivas B., Guillén-Hurtado N., López-Fonseca R., Coloma-Pascual F., García-García A., Gutiérrez-Ortiz J.I., Bueno-López A., *Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO<sub>2</sub> for chlorinated VOCs catalytic combustion*, Appl. Catal. B, V.121-122, p.162-170 (2012).
- [7] R. Bonelli, S. Albonetti, V. Morandi, L. Ortolani, P.M. Riccobene, S. Scirè, S. Zacchini, *Design of nano-sized FeO<sub>x</sub> and Au/FeO<sub>x</sub> catalysts supported on CeO<sub>2</sub> for total oxidation of VOC*, Appl. Catal. A, V.395, p.10-18 (2011).
- [8] De Rivas B., Sampedro C., García-Real M., López-Fonseca R., Gutiérrez-Ortiz J.I., *Promoted activity of sulphated Ce/Zr mixed oxides for chlorinated VOC oxidative abatement*, Appl. Catal. B, V.129, p. 225-235(2013).
- [9] 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. Hazard. Mater., V. 188, p. 422-427 (2011).
- [10] Delimaris D., Ioannides T., *VOC oxidation over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method*, Appl. Catal. B, V.84, 303-312(2008).
- [11] Picasso G., Gutiérrez M., Pina M.P. and 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).
- [12] Xingyi W., Qian K., Dao L., *Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts*, Appl. Catal. B, V.86, 166-175 (2009).
- [13] Abecassis-Wolfovich M., Landau M.V., Brenner A., Herskowitz M., *Low-temperature combustion of 2,4,6-trichlorophenol in catalytic wet oxidation with nanocasted Mn-Ce-oxide catalyst*, J. Catal. V.247, 201-213 (2007).
- [14] F.C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn, *A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides*, Chem. Eng. Process., V.38 (1999) 563-569.
- [15] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels*, Appl. Catal. A-Gen., V.59, p.279(2005).
- [16] De Rivas b., Guillén-Hurtado n., López-Fonseca R., Coloma-Pascual F., García-García A., Gutiérrez-Ortiz J.I., Bueno-López A., *Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO<sub>2</sub> for chlorinated VOCs catalytic combustion*, Appl. Catal. B, V.121-122, p.162-170 (2012).

- [17] Cabral A.C., Cavalcante L.S., Deus R.C., Longo E., Simões A.Z., Moura F., *Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanocrystals*, *Ceram. Int.*, V.40, p.4445-4453 (2014).
- [18] Biswas M., Bandyopadhyay S., *Nano-crystalline Pr<sup>3+</sup>-ceria powder by urea-formaldehyde gel combustion route*, *Advanced Powder Technology*, V.25, p. 536-542 (2014).
- [19] Kaddouri A., Béguin B., *Methane steam reforming in the absence and presence of H<sub>2</sub>S over Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>; Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>2-δ</sub> and Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> SOFCs anode materials*, *Catal. Commun.* V.46, p. 22-27 (2014).
- [20] Bueno-López A., *Diesel soot combustión ceria catalysts*, *Appl. Catal. B*, V.146, p.1-11 (2014).
- [21] Libro multitutorial. Editores: Teresita Garetto, Iñigo Legorburu, Mario Montes. Programa CYTED, “Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción”, Madrid-España (2008).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] Morales M.R., Barbero B., Cadús L., *Total oxidation of ethanol and propane over Mn-Cu mixed oxide catalysts*, *Appl. Catal. B*, V. 67, p. 229–236 (2006).
- [26] 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/Al O catalysts investigated by 2 3 titration experiments*, *Appl. Catal. A*, V. 392( 1–2), p. 93-102 (2011).
- [27] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0279.pdf> (consultado el 28.12.14)
- [28] <http://www.medterms.com/script/main/art.asp?articlekey=19085>(consultado el 4.01.15).
- [29] Ficha de Datos de Seguridad MERCK 104374,<http://assets.chemportals.merck.de/documents/sds/emd/esp/es/1043/104374.pdf> (consultado el 4.01.14).
- [30] Ficha de Datos de Seguridad MERCK 104374,<http://assets.chemportals.merck.de/documents/sds/emd/esp/es/1043/104374.pdf> (consultado el 14 de enero del 2015)
- [31] KirkOthmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 27 Volume Set, 5th Edition p. 870, ISBN 978-0-471-48494-3 .12 (2007).
- [32] Golodets G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, New York (1983).
- [33] Fierro J. L. G. and de la Banda J. F. G. *Catal. Rev.* 28 (2–3), p 301-304 (1986).
- [34] Bond G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Application*. Oxford University Press. Oxford, U.K. (1974).

- [35] Trovarelli A., Boaro M., Rochini E., Leitenburg C., Dolcetti G., *Some recent developments in the characterization of ceria based catalysts*, J. Alloys Compd., 323-324, p. 584-591(2001).
- [36] Jana Ludvíková, Květa Jiráková, 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).
- [37] C. Lahousse, C. Cellier, B. Delmon, P. Grange, *Characterisation of a  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> catalyst used in VOC abatement*, Studies in Surface Science and Catalysis, V. 130, Pages 587-592 (2000).
- [38] 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).
- [39] Yang P., Shanshan Yang, Zhinan Shi, Zhonghua Meng, Renxian Zhou, *Deep oxidation of chlorinated VOCs over CeO<sub>2</sub>-based transition metal mixed oxide catalysts*, Appl. Catal. B, V.162, p. 227–235 (2015).
- [40] Venkataswamy P., D. Jampaiah, K.N. Rao, B.M. Reddy, *Nanostructured Ce<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> solid solutions for diesel soot oxidation*, Appl. Catal. A, V. 488, p. 1-10 (2014).
- [41] Adachi G., Masui T., *Synthesis and Modification of Ceria-Based Materials*, En: Catalysis by Ceria and Related Materials, Trovarelli A., Imperial College Press, p.56-57(2002).
- [42] Arena F., *Synthesis of highly dispersed MnCeOx catalysts via a novel “redox-precipitation” route*, Materials Research Bulletin, V. 43, p.539-545, 2008.
- [43] Mul G., Moulijn J. A., *Preparation of supported metal catalysis*, En: Supported Metals in Catalysis, Anderson J. A., Garcia M. F., Imperial College Press, p.10-12 (2005).
- [44] Behar S., Gonzales P., Agulhon P., Quignard F., Swierczynski D., *New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts*, Catal. Today, V.189, p. 35-41 (2012).
- [45] Seyyed Ebrahimi S.A., Masoudpanah S.M., *Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of Mn Zn ferrite nanoparticles synthesized by a sol–gel autocombustion method*, J. Magn. Mater. V. 357, p. 77–81 (2014).
- [46] Ahmad M., Ali I., Grössinger R., Kriegisch M., Kubel F., Rana M.U., *Effects of divalent ions substitution on the microstructure, magnetic and electromagnetic parameters of Co<sub>2</sub>W hexagonal ferrites synthesized by sol–gel method*, J. Alloys Compd., V. 579, p. 57–64 (2013).
- [47] Hosseini S.A., Sadeghi M.T., Alemi A., Aligholi Niaeel A., Salarr D., Kafi-Ahmadi L., *Synthesis, Characterization, and Performance of LaZn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Perovskite Nanocatalysts for toluene combustion*, Chin. J. Catal., V. 31, p. 747-750 (2010).
- [48] Szczygieł I., Winiarska K., Bienko A., Suracka K., Gaworska-Koniarek D., *The effect of the sol–gel autocombustion synthesis conditions on the Mn–Zn ferrite magnetic properties*, J. Alloys Compd., V.604, p. 1–7 (2014).
- [49] Muir ZA, Holt JB, *The Combustion Synthesis of Refractory Nitrides*, J. Mater. Sci. V.22, p. 710-714 (1987).
- [50] Hwang C-C, Wu T-Y, Wan J, Tsai J-S, *Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders*, Mat. Sci. Eng. B V.111, p. 49-56 (2014).

- [51] Mangalaraja R.V., Ananthakmar S., Manohara P., Gnanama F.D., Awano M., *Characterization of  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$  synthesized by flash combustion technique*, J. Mater. Sci. Eng. A 367, p. 301–305 (2004).
- [52] Hosseini, S.A., Niaei A., Salari D., Alvarez-Galvan M.C., Fierro J.L.G., *Study of correlation between activity and structural properties of Cu-(Cr,Mn and Co)<sub>2</sub> nano mixed oxides in VOC combustion*, Ceramics International 2014; V.40: 615–616.
- [53] G. Picasso, M. Gutiérrez, M.P. Pina, J. Herguido, *Total combustion of methyl-ethyl ketone over  $Fe_2O_3$  based catalytic membrane reactors*, Appl. Catal. B Environ., V.46, p. 133-143 (2003).
- [54] W. Xingyi, K. Qian, L. Dao, *Catalytic combustion of chlorobenzene over  $MnO_x$ - $CeO_2$  mixed oxide catalysts*, Appl. Catal. B 86, p. 166–175 (2009).
- [55] S. Limin, C. Wei, Q. Fenfen, H. Jinyan, L. Minmin, *Catalytic performance for methane combustion of supported Mn-Ce mixed oxides*, J. Rare Earths, V. 26, p. 836-840 (2008).
- [56] D. Terribile, A. Trovarelli, C. Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, *Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions*, Catal. today, V.47, p. 133-140 (1999).
- [57] 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 274, p. 229-235 (2004).
- [58] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen,  *$MnO_x$ - $CeO_2$  mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: effect of preparation method and calcination temperature*. Appl. Catal. B Environ., V.62, p. 265-273(2006).
- [59] Z. Wang, G. Shen, J. Li, H. Liu, Q. Wang, Y. Chen, *Catalytic removal of benzene over  $CeO_2$ - $MnO_x$  composite oxides prepared by hydrothermal method*, Appl. Catal. B, V.253, p.138-139 (2013).
- [60] S.T. Hussain, A. Sayari, F. Larachi, *Enhancing the stability of Mn-Ce-OWETOX catalysts using potassium*, Appl. Catal. B, V. 34, p. 1-9( 2001).
- [61] T. Rao, M. Shen, L. Jia, J. Hao, J. Wang, *Oxidation of ethanol over Mn-Ce-O and Mn-Ce-Zr-O complex compounds synthesized by sol-gel method*, Catal. Commun. 8 (2007) 1743–1747.
- [62] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli, *Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria*, Appl. Catal A 121 (1995) 81-93.
- [63] J. P. Holgado, G. Munuera, J.P, Espinós, A.R. Gonzalez-Elipe, *XPS study of oxidation processes of  $CeO_x$  defective layers*, Appl.Surf.Sci.158 (2000) 164-171.
- [64] Hosseini S.A., Niaei A., Salari D., Nabavi S.R., *Nanocrystalline  $AMn_2O_4$  (A = Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds—synthesis, characterization and catalytic performance*, Ceram. Int.,V. 38, p. 1655-1661, ( 2012).
- [65] Santamaría J. M, Herguido J., Menéndez M. A., Monzón A.. *Ingeniería de reactores*, Ed. Síntesis. 1999.
- [66] Fogler H. S. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3ra edición. Pearson Education, p 749-761 (2001).
- [67] Froment G., Bischoff K. *Chemical Reactor. Analysis and Design*. p 145-166. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley and Sons 1990.

- [68] Akaike H., *An information Criterion (AIC)*, Math. Sci. 14, p. 5-9 (1976).
- [69] Mazzarino I., Barresi A.A., *Catalytic Combustion of VOC mixtures in a monolithic reactor*, Catal. Today 17, p. 335-348 (1993).
- [70] Tseng T. K., Chu H., *The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, The Science of the total Environment 275, p. 83-93 (2001).
- [71] Szabo V., Bassir M., Gallot J. E., Van Neste A., Kaliaguine S. *Perovskite-type oxides synthesised by reactive grinding. Part III. Kinetics of n-hexane oxidation over LaCo<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>*, Appl, Catal. B: Environ., V.42, p.265-277 (2003).

**ANEXO I**  
**DATOS DE ENTRADA PARA EL MODELADO**  
**CINÉTICO**

<b>n° punto</b>	<b>[hexano]<sub>inicial</sub> (ppm)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>S (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>[ hexano]<sub>final</sub> (ppm)</b>
1		110	300	2380.36
2	2381.13	110	300	2379.80
3	2381.13	110	300	2380.38
4	2381.13	127	300	2356.67
5	2381.13	127	300	2357.77
6	2381.13	127	300	2358.81
7	2381.13	149	300	2295.41
8	2381.13	149	300	2297.83
9	2381.13	149	300	2298.63
10	2381.13	168	300	2204.11
11	2381.13	168	300	2210.65
12	2381.13	168	300	2207.57
13	2381.13	189	300	2081.37
14	2381.13	189	300	2084.36
15	2381.13	189	300	2082.49
16	2381.13	192	300	2051.31
17	2381.13	192	300	2054.61
18	2381.13	192	300	2050.75
19	2381.13	198	300	1969.61
20	2381.13	198	300	1968.77
21	2381.13	198	300	1967.89
22	2381.13	208	300	1769.81
23	2381.13	208	300	1778.00
24	2381.13	208	300	1777.41
25	2425.34	120	150	2419.93
26	2425.34	120	150	2419.64
27	2425.34	120	150	2420.00
28	2425.34	141	150	2355.45
29	2425.34	141	150	2354.69
30	2425.34	141	150	2357.74
31	2425.34	160	150	2257.76

<b>n° punto</b>	<b>[hexano]<sub>inicial</sub> (ppm)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>S (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>[ hexano]<sub>final</sub> (ppm)</b>
32	2425.34	160	150	2258.82
33	2425.34	160	150	2256.30
34	2425.34	172	150	2182.79
35	2425.34	172	150	2185.61
36	2425.34	172	150	2181.04
37	2425.34	184	150	2056.88
38	2425.34	184	150	2057.07
39	2425.34	184	150	2055.99
40	2425.34	190	150	1877.99
41	2425.34	190	150	1876.95
42	2425.34	190	150	1874.92
43	2340.13	121	80	2304.77
44	2340.13	121	80	2305.89
45	2340.13	121	80	2305.67
46	2340.13	143	80	2240.34
47	2340.13	143	80	2241.43
48	2340.13	143	80	2242.97
49	2340.13	167	80	2082.49
50	2340.13	167	80	2081.34
51	2340.13	167	80	2083.45
52	2340.13	175	80	1970.60
53	2340.13	175	80	1971.10
54	2340.13	175	80	1972.30
55	2340.13	180	80	1789.20
56	2340.13	180	80	1787.64
57	2340.13	180	80	1788.43

## **ANEXO II**

**PROGRAMA EN EL LENGUAJE SCIENTIST USADO  
EN EL MODELAJE DE LA COMBUSTION DE  
N-HEXANO SOBRE Ce-Mn ( $\alpha=2/3$  y  $t_e=24h$ ).**

```

// MicroMath Scientist Model File. Modelo Potencial
IndVars: HEX0, T, S
DepVars: HEX10
Params: K01, E1
//E EN J/mol
//Parametrizadas a 170°C
K1=K01*EXP((-E1/8.314)*((1/(T+273.15))-(1/(273.15+170))))
//Defino el reactor
//
//reactor 1
//
HEXA=HEX0
R11=K1*HEXA
HEX1=HEX0-R11/(S*10)
//
//reactor 2
//
HEXB=HEX1
R12=K1*HEXB
HEX2=HEX1-R12/(S*10)
//
//reactor 3
//
HEXC=HEX2
R13=K1*HEXC
HEX3=HEX2-R13/(S*10)
//
//reactor 4
//
HEXD=HEX3
R14=K1*HEXD
HEX4=HEX3-R14/(S*10)
//
//reactor 5
//
HEXE=HEX4
R15=1/((1/K)+(1/(K1*HEXE)))
HEX5=HEX4-R15/(S*10)
//
//reactor 6
//
HEXF=HEX5
R16=K1*HEXF
HEX6=HEX5-R16/(S*10)
//
//reactor 7
//
HEXG=HEX6
R17=1/(K1*HEXG)
HEX7=HEX6-R17/(S*10)
//
//reactor 8
//

```

```

HEXH=HEX7
R18=K1*HEXH
HEX8=HEX7-R18/(S*10)
//
//reactor 9
//
HEXI=HEX8
R19=K1*HEXI
HEX9=HEX8-R19/(S*10)
//
//reactor 10
//
HEXJ=HEX9
R110=1/(K1*HEXJ)
HEX10=HEX9-R110/(S*10)
***

```

.....

```

// MicroMath Scientist Model File. Modelo Mars-Van Krevelen.
IndVars: HEX0, T, S
DepVars: HEX10
Params: K01, K0, E, E1
//E EN J/mol
//Parametrizadas a 170°C
K=K0*EXP((-E/8.314)*((1/(T+273.15))-(1/(273.15+170))))
K1=K01*EXP((-E1/8.314)*((1/(T+273.15))-(1/(273.15+170))))
//Defino el reactor
//
//reactor 1
//
HEXA=HEX0
R11=1/((1/K)+(1/(K1*HEXA)))
HEX1=HEX0-R11/(S*10)
//
//reactor 2
//
HEXB=HEX1
R12=1/((1/K)+(1/(K1*HEXB)))
HEX2=HEX1-R12/(S*10)
//
//reactor 3
//
HEXC=HEX2
R13=1/((1/K)+(1/(K1*HEXC)))
HEX3=HEX2-R13/(S*10)
//
//reactor 4
//

```

```

HEXD=HEX3
R14=1/((1/K)+(1/(K1*HEXD)))
HEX4=HEX3-R14/(S*10)
//
//reactor 5
//
HEXE=HEX4
R15=1/((1/K)+(1/(K1*HEXE)))
HEX5=HEX4-R15/(S*10)
//
//reactor 6
//
HEXF=HEX5
R16=1/((1/K)+(1/(K1*HEXF)))
HEX6=HEX5-R16/(S*10)
//
//reactor 7
//
HEXG=HEX6
R17=1/((1/K)+(1/(K1*HEXG)))
HEX7=HEX6-R17/(S*10)
//
//reactor 8
//
HEXH=HEX7
R18=1/((1/K)+(1/(K1*HEXH)))
HEX8=HEX7-R18/(S*10)
//
//reactor 9
//
HEXI=HEX8
R19=1/((1/K)+(1/(K1*HEXI)))
HEX9=HEX8-R19/(S*10)
//
//reactor 10
//
HEXJ=HEX9
R110=1/((1/K)+(1/(K1*HEXJ)))
HEX10=HEX9-R110/(S*10)

```

.....

```

// MicroMath Scientist Model File. Modelo de Langmuir-Hinshelwood.
IndVars: HEX0,T,S
DepVars: HEX10
Params: k01,k0,E,E1
//E EN J/mol

```

```

//Parametrizadas a 170
k=k0*EXP((-E/8.314)*((1/(T+273.15))-(1/(273.15+170))))
k1=k01*EXP((-E1/8.314)*((1/(T+273.15))-(1/(273.15+170))))
//Defino el reactor
//
//reactor 1
//
HEXA=HEX0
R11=k*HEXA/((1+(k1*HEXA))^2)
HEX1=HEX0-(R11/(S*10))
//
//reactor 2
//
HEXB=HEX1
R12=k*HEXB/((1+(k1*HEXB))^2)
HEX2=HEX1-(R12/(S*10))
//
//reactor 3
//
HEXC=HEX2
R13=k*HEXC/((1+(k1*HEXC))^2)
HEX3=HEX2-(R13/(S*10))
//
//reactor 4
//
HEXD=HEX3
R14=k*HEXD/((1+(k1*HEXD))^2)
HEX4=HEX3-(R14/(S*10))
//
//reactor 5
//
HEXE=HEX4
R15=k*HEXE/((1+(k1*HEXE))^2)
HEX5=HEX4-(R15/(S*10))
//
//reactor 6
//
HEXF=HEX5
R16=k*HEXF/((1+(k1*HEXF))^2)
HEX6=HEX5-(R16/(S*10))
//
//reactor 7
//
HEXG=HEX6
R17=k*HEXG/((1+(k1*HEXG))^2)
HEX7=HEX6-(R17/(S*10))
//

```

```
//reactor 8
//
HEXH=HEX7
R18=k*HEXH/((1+(k1*HEXH))^2)
HEX8=HEX7-(R18/(S*10))
//
//reactor 9
//
HEXI=HEX8
R19=k*HEXI/((1+(k1*HEXI))^2)
HEX9=HEX8-(R19/(S*10))
//
//reactor 10
//
HEXJ=HEX9
R110=k*HEXJ/((1+(k1*HEXJ))^2)
HEX10=HEX9-(R110/(S*10))
.....
```

**ANEXO III**

**TRABAJOS PRESENTADOS A CICAT 2014**  
**(CONGRESO IBEROAMERICANO DE**  
**CATÁLISIS 2014).**

Medellín, 13 de junio de 2014

Señores  
**AUTORES**

Cordial saludo,

El Comité Científico del XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, CICAT 2014, tiene el gusto de informarle que el trabajo titulado ***“Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce/Mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano”*** presentado por ***Rómulo Cruz, Gino Picasso, Rosario Sun Kou, César Zavala, Alcides López***, ha sido aceptado para ser presentado en la modalidad **POSTER**.

Gracias por su participación,

Atentamente,



---

**Fanor Mondragón**  
Presidente



---

**Rafael Molina**  
Vice-presidente

## Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce/Mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano

**Rómulo Cruz<sup>a</sup>, Gino Picasso<sup>a</sup>, Rosario Sun Kou<sup>b</sup>, César Zavala<sup>a</sup>, Alcides López<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> *Lab. de Inv. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, Lima 31*

<sup>b</sup> *Sección Química, Depto. de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, Lima 32*

<sup>c</sup> *Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima, Perú, Lima 41*

*Email: [romulo\\_escorpio89@hotmail.com](mailto:romulo_escorpio89@hotmail.com), [gpicasso@uni.edu.pe](mailto:gpicasso@uni.edu.pe), [msun@pucep.edu.pe](mailto:msun@pucep.edu.pe),  
[cesar\\_pure\\_chemistry@hotmail.com](mailto:cesar_pure_chemistry@hotmail.com), [alopez@ipen.gob.pe](mailto:alopez@ipen.gob.pe)*

### 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 el método de coprecipitación de los carbonatos precursores, a pH constante y con tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h. La superficie BET en los óxidos mixtos fue mayor que los óxidos simples de Ce y Mn. Los difractogramas XRD mostraron que para altos contenidos de cerio se forma una solución sólida entre los óxidos de Mn y Ce dentro de una estructura tipo fluorita. Los termogramas TPR confirmaron la presencia de la fase mixta, cuyos perfiles se orientaron hacia menores temperaturas con el incremento de ceria. 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: Combustión total; n-hexano; óxidos mixtos de Ce-Mn.**

## 1. Introducción

Las propiedades intrínsecas de la ceria, así como su gran capacidad para almacenar oxígeno en su estructura interna le otorgan excelentes propiedades como catalizador combustor [1-2]. Los catalizadores basados en óxidos de Mn se han aplicado en diversos sistemas, la razón principal para su uso se relaciona con las propiedades redox del Mn y la capacidad de almacenamiento de oxígeno [3-4]. Catalizadores mixtos basados en ceria como los sistemas Ce-Zr [5-6] y Ce-Mn [7] han sido ampliamente aplicados en la combustión de COV's por el aumento de las propiedades iniciales de la ceria relacionadas con la capacidad de almacenar oxígeno, propiedades redox y resistencia térmica, obteniéndose como resultado catalizadores altamente eficientes y activos a bajas temperaturas. En este trabajo se estudia la actividad de los catalizadores de Ce-Mn en la combustión de n-hexano, preparados por coprecipitación empleando carbonato de sodio como agente precipitante, a pH constante y a diferentes tiempos de envejecimiento, con el objeto de determinar 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 los catalizadores en la reacción de combustión de n-hexano.

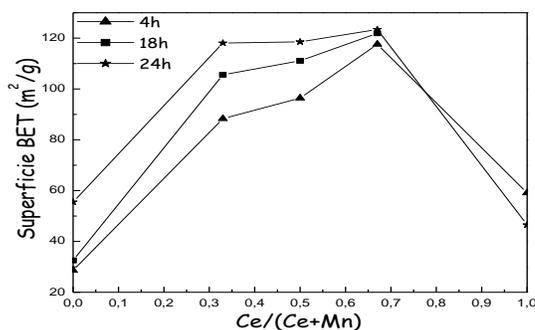
## 2. Parte experimental

Los precursores utilizados en 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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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. Para el método propuesto en este trabajo, el agente precipitante (carbonato de sodio) y la solución precursora fueron incorporados simultáneamente bajo agitación constante y en la proporción estequiométrica para formar los carbonatos de cerio y manganeso, manteniendo el pH constante en el rango de 7.5 a 7.9 hasta

lograr la precipitación completa y simultánea de los distintos cationes que pueda haber en la muestra. Luego, las muestras se envejecieron por tiempos de 4, 18 y 24 h, en una atmósfera de nitrógeno, para evitar que se formen óxidos de manganeso. Luego, el precipitado fue lavado con agua destilada y secado en una estufa a 120 °C por 24 h. Posteriormente, se calcinaron 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 catalizadores fueron ensayados en la reacción de combustión de n-hexano (concentración inicial de 2000 ppm y WHSV de 80 h<sup>-1</sup>) usando un reactor de lecho fijo instalado en serie a un cromatógrafo de gases (Varian GC-450).

### 3. Resultados y discusión

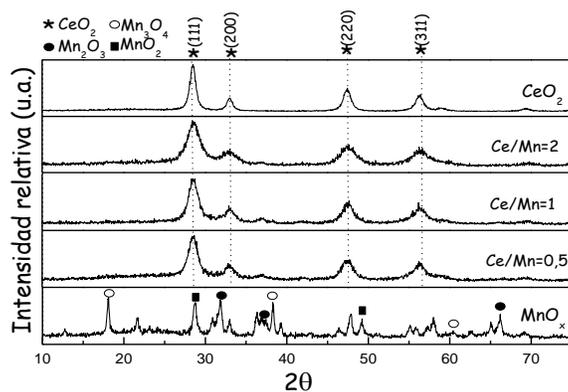
En base a la caracterización textural se observó que la superficie específica  $S_{BET}$  de los catalizadores mejora en las muestras mixtas y con el incremento del tiempo de envejecimiento (Figura 1).



**Figura 1.** Dependencia de la superficie específica  $S_{BET}$  en función de la composición metálica del óxido mixto para diferentes tiempos de envejecimiento.

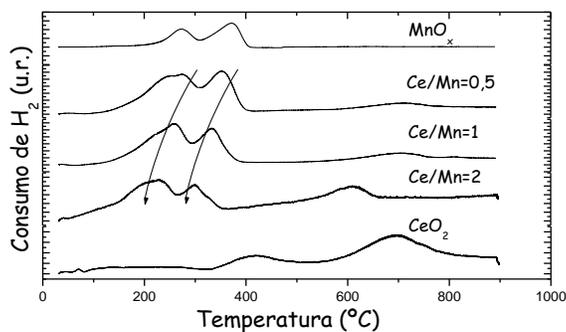
En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X (XRD) de los óxidos simples y mixtos de Ce-Mn, calcinados y con 4 h de envejecimiento. El XRD de la ceria ( $CeO_2$ ) presenta los picos característicos de la cerianita con estructura tipo fluorita. Todos los XRD de las muestras mixtas presentan un difractograma comparable al del  $CeO_2$  y conforme la proporción de Ce aumenta, el

ancho de los picos se incrementa, disminuyendo el grado de cristalinidad de las muestras, lo que es consistente con el aumento del área superficial y la disminución del tamaño del óxido cristalino.



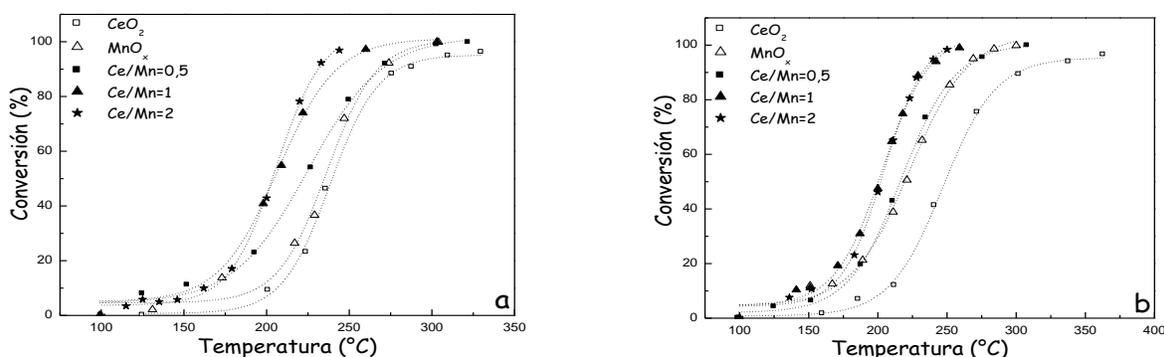
**Figura 2.** Efecto de la carga metálica en los perfiles de difracción de las muestras preparadas con un mismo tiempo de envejecimiento (4h).

La muestra con la fracción molar  $Ce/Mn=2$  presenta el mayor grado de reducibilidad (Figura 3). No se ha observado en las muestras mixtas una influencia sustancial del tiempo de envejecimiento en la facilidad de reducción.



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

La actividad de los óxidos mixtos se incrementó cuando fue mayor la relación Ce/Mn (figuras 4a y 4b) debido probablemente a que presentaron una mayor área específica y mejor grado de reducibilidad.



**Figura 4.** Curvas light-off de conversión de de las muestras con un tiempo de envejecimiento de: (a) 18 h y (b) 24h.

#### 4. Conclusiones

Se ha preparado catalizadores basados en Ce-Mn por coprecipitación aplicando tiempos de envejecimiento de 4, 18 y 24 h usando carbonato de sodio como agente precipitante, a pH constante para la formación de la fase mixta. De acuerdo a los resultados de 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. 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 ceria en la estructura del óxido mixto, siendo mayor en la muestra con Ce/Mn=2, probablemente debido a la mayor magnitud de superficie específica obtenida y más alto grado de reducibilidad, que se relaciona con la formación más cristalina de la fase activa.

## 5. Agradecimiento

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI), al Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONCYTEC), Proyecto nº 371-2012-CONCYTEC-OAJ, por la ayuda financiera concedida y especialmente, al Dr. Luis Gandía de la Universidad Pública de Navarra-España por las facilidades brindadas para las mediciones en el equipo TPR.

## 6. Referencias

1. V.M. Shinde, G. Madras, *Appl. Catal. B* **132–133**, 28 (2013).
2. S. Colussi, A. Trovarelli, C. Cristiani, L. Lietti, G. Groppi, *Catalysis Today* **180**, 124 (2012).
3. S. Azalim, R. Brahmí, M. Bensitel, J. M. Giraudon, J. F. Lamonier, *Studies in Surface Science and Catalysis* **175**, 731 (2010).
4. H. Vu Van, J. Belkouch, A. Ould-Dris, B. Taouk, *Journal of Hazardous Materials* **169**, 758 (2009).
5. Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, A. Duan, G. Jiang, *J. Catal.* **287**, 13 (2012).
6. N. V. Zaletova, A. O. Turakulova, V. V. Lunin, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **175**, 305 (2010).
7. G. Picasso, M. Gutiérrez, M.P.Pina, J. Herguido, *Chem. Eng. J.* **126**, 119 (2007).



XXIV  
Congreso Iberoamericano  
de Catálisis

Medellín, 13 de junio de 2014

Señores  
**AUTORES**

Cordial saludo,

El Comité Científico del XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, CICAT 2014, tiene el gusto de informarle que el trabajo titulado ***“Preparación de Catalizadores basados en Cu-Mn para la Combustión de n- Hexano”*** presentado por ***Freddy Belleza, Gino Picasso, César Zavala, Rosario Sun Kou,*** ha sido aceptado para ser presentado en la modalidad **ORAL**.

Gracias por su participación,

Atentamente,

---

**Fanor Mondragón**  
Presidente

---

**Rafael Molina**  
Vice-presidente



## Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn para la Combustión de n-Hexano

**Freddy Belleza<sup>a</sup>, Gino Picasso<sup>a</sup>, César Zavala<sup>a</sup>, Rosario Sun Kou<sup>b</sup>, Alcides López<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> Lab. de Inv. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, Lima 31.

<sup>b</sup> Sección Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, Lima 32.

<sup>c</sup> Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima, Perú, Lima 41

email: [fbellezan@uni.pe](mailto:fbellezan@uni.pe), [gpicasso@uni.edu.pe](mailto:gpicasso@uni.edu.pe), [cesar\\_pure\\_chemistry@hotmail.com](mailto:cesar_pure_chemistry@hotmail.com), [msun@pucp.edu.p](mailto:msun@pucp.edu.p), [alopez@ipen.gob.pe](mailto:alopez@ipen.gob.pe) e

### Resumen

En este trabajo se prepararon catalizadores basados en óxidos mixtos de Cu-Mn para la combustión de n-hexano, los cuales fueron preparados por el método sol gel de autocombustión, método por el cual un compuesto orgánico en solución polimeriza al punto de lograr un aumento brusco en la viscosidad del sistema formando un gel. Se utilizaron ácido cítrico (ACIT) y etilenglicol (EG) como agentes de combustión, en diferentes casos. Los óxidos mixtos se prepararon variando la relación molar de los metales (Cu/Mn de 0.33 a 3). Adicionalmente, en forma comparativa se prepararon los óxidos simples de Cu y Mn. La caracterización de los catalizadores se realizó utilizando difracción de rayos X (DRX) y adsorción de N<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub>). Las pruebas de la actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo con WHSV de 80 h<sup>-1</sup> y 2000 ppm de concentración inicial. Todos los catalizadores mostraron una superficie mesoporosa con áreas entre 4 y 50 m<sup>2</sup>/g. Los difractogramas de los catalizadores preparados con ácido cítrico muestran una buena cristalinidad, con la presencia de la fase hopcalita para el óxido Cu<sub>1</sub>-Mn<sub>2</sub>. La prueba de actividad de Cu<sub>1</sub>-Mn<sub>2</sub>

mostró mejor actividad que las correspondientes a los óxidos simples debido probablemente a la estructura de espinela formada.

**Palabras clave: Combustión Catalítica; Cu-Mn; n-hexano.**

## **1. Introducción**

La gran cantidad y diversidad de fuentes que emiten compuestos orgánicos volátiles (COV's), las diferencias en la composición química de sus composiciones, comportamiento de cada COV individual y las notables variaciones espaciales y temporales que sufren las emisiones, hacen que sea necesaria la investigación de métodos de control de COV's en el ambiente [1]. Los primeros esfuerzos estuvieron enfocados al uso de catalizadores basados en metales nobles, sin embargo, el elevado costo de estos métodos ha llevado a buscar alternativas, usando óxidos metálicos como catalizadores en la reacción de combustión de COV's [2]. En este campo han sido publicados interesantes trabajos en base al óxido de manganeso como catalizador, debido a los distintos estados de oxidación que puede adoptar el manganeso. La presencia de otro metal en el sistema ha potenciado las propiedades oxidativas del manganeso debido a un efecto de cooperación entre ambos metales [3-4]. La aplicación de óxidos de Cu-Mn presenta la singular característica de introducir diversos cationes metálicos superficiales en diversos estados de oxidación [5-6], lo que permite desarrollar sistemas mixtos de fase activa estable y de gran superficie de contacto. El objetivo de esta investigación es estudiar la influencia de la composición metálica en el sistema mixto Cu-Mn en la combustión de n-hexano, seleccionado como molécula modelo de COV debido a su amplia aplicación como disolvente, muy difundido en la industria de pinturas, tintes y pegamento [7-8].

## **2. Sección experimental**

Los catalizadores fueron preparados por el método sol gel de autocombustión; los reactivos utilizados fueron  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99.5%),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 98.5%), Etilenglicol

(Merck, 99.5%), Ácido Cítrico (Scharlau, 99%), Ácido Nítrico 15M (Merck). Los catalizadores se sintetizaron variando la relación de los metales (Cu/Mn de 0.33 a 3), además se sintetizaron los óxidos simples de Cu y Mn para comparar sus actividades con los óxidos mixtos: Como agentes de combustión se utilizaron ácido cítrico (ACIT) y etilenglicol (EG), en diferentes casos. Al utilizar ácido cítrico, inicialmente se preparó la solución acuosa de Cu-Mn en la proporción molar deseada y a ésta se le agrega el ácido cítrico, utilizando una cantidad equivalente a la suma de moles de los metales utilizados. Después, la solución fue sometida a reflujo a 80°C durante 2 h con agitación constante. Luego, se siguió calentando sin reflujo a la misma temperatura hasta la formación del gel, el cual fue secado a 105°C por 16 h, para calcinarlo a 500°C por 2h, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min. Cuando se utilizó etilenglicol como compuesto de combustión se preparó una solución conteniendo los nitratos respectivos en la proporción molar deseada: 40 mL de etilenglicol, 10 mL de ácido nítrico y 10 mL de agua destilada [9]. Esta solución se calentó a 60°C por 12 h y luego a 80°C hasta formación del gel, el cual se secó a 105°C durante 24 horas, para después calcinarse a 400°C por 4 h.

La caracterización de las muestras se realizó por sorción de N<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub>) en un equipo Micromeritics GEMINI VII modelo 2390t y por difracción de rayos X (DRX) en un equipo RIGAKU Modelo Miniflex, radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel, con 30kV y 15mA. Los catalizadores fueron ensayados en la reacción de combustión de n-hexano (Merck, 99%) usando un reactor de lecho fijo instalado en serie a un cromatógrafo de gases Varian modelo GC450. Se utilizó aire sintético (79% N<sub>2</sub> y 21% O<sub>2</sub>) como oxidante y gas de dilución. En todas las pruebas se trabajó con una concentración inicial de n-hexano de 2000 ppm y WHSV de 80 h<sup>-1</sup>.

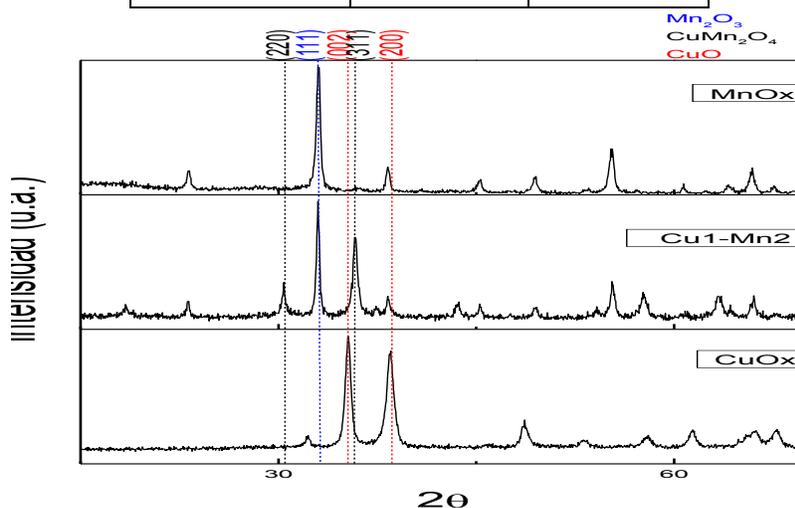
### 3. Resultados y discusión

Los resultados de la caracterización textural se muestran en la tabla 1. Como se observa el área superficial del óxido de Mn es mayor que la de los óxidos mixtos, mientras que el área superficial del óxido de Cu es menor en ambos casos; esto también se ha observado en otros trabajos [10-

11]. No se observa ninguna tendencia respecto al área superficial con la relación molar del catalizador mixto, probablemente debido a diferencias existentes en el arreglo atómico al formarse los óxidos mixtos. Por otro lado, tampoco es posible relacionar las áreas superficiales de los óxidos con las mismas composiciones molares pero sintetizadas con diferentes agentes de combustión. Esto puede deberse a diferencias en la reacción de combustión de estos compuestos, ya que esta etapa es determinante en la formación de la textura y porosidad del catalizador.

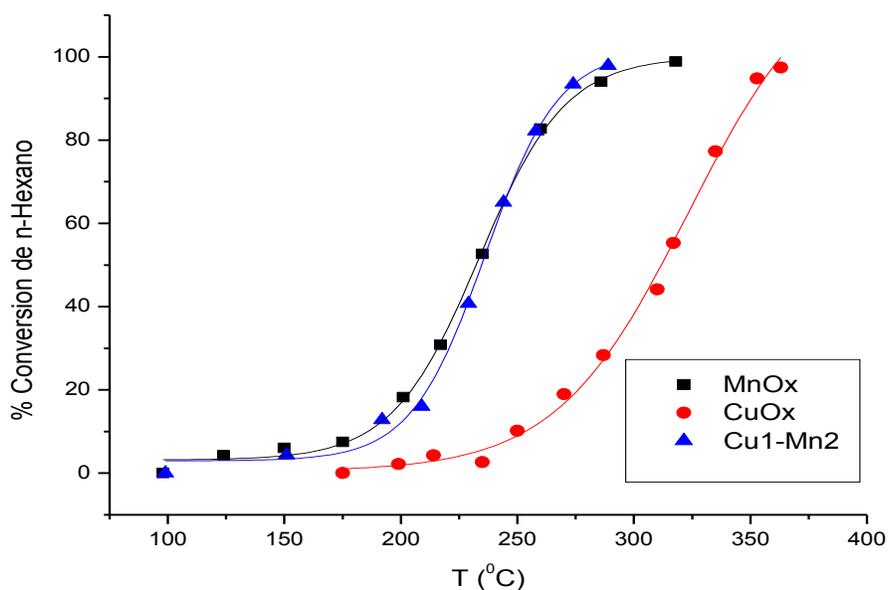
**Tabla 1.** Superficies específicas de los catalizadores sintetizados

Óxido	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) (Usando Etilenglicol)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) (Usando Ac. Cítrico)
MnO <sub>x</sub>	48.0	30.0
CuO <sub>x</sub>	4.7	7.3
Cu1-Mn1	13.7	23.5
Cu1-Mn2	33.3	20.1
Cu2-Mn1	12.4	19.6
Cu1-Mn3	22.3	29.1
Cu3-Mn1	21.5	13.7



**Figura 1.** Difractogramas DRX de los catalizadores Cu-Mn sintetizados con ácido cítrico.

Los DRX de los catalizadores Cu-Mn se muestran en la figura 1, se puede apreciar los picos característicos de la hopcalita (220) y (311), además de la presencia de  $Mn_2O_3$ , en el óxido mixto; los picos que corresponden al CuO son menos notorios en el óxido mixto.



**Figura 2.** Curvas de conversión de catalizadores sintetizados con ácido cítrico.

A pesar de tener menor área superficial que el óxido de Mn, el óxido Cu1-Mn2 es capaz de combustionar totalmente al n-hexano a menor temperatura, esto pone de manifiesto en este caso el efecto de la cooperación entre ambos metales para mejorar la actividad catalítica.

#### 4. Conclusiones

Se prepararon catalizadores en base a Cu-Mn y se evaluó su actividad en la reacción de combustión de n-hexano, encontrándose que los catalizadores basados en óxidos mixtos presentaron una mayor actividad que los basados en óxidos simples. El sistema Cu1-Mn2 presentó mejor actividad entre los sistemas mixtos debido a posiblemente a una fuerte interacción metálica.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI) y al Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONCYTEC), Proyecto nº 371-2012-CONCYTEC-OAJ, por la ayuda financiera concedida.

## 6. Referencias

1. S.S.T. Bastos, J.T.M. Orfao, M.M.A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueredo, *Appl. Catal. B-Environ.* **93**, 30 (2009).
2. W.B. Li, M. Zhuang, J.X. Wang, *Catal. Today* **137**, 340 (2008).
3. S. C. Kim, W. G. Shim, *Appl. Catal. B-Environ.* **98**, 180 (2010).
4. S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, S.R. Nabavi, *Ceram. Int.* **38**, 1655 (2012).
5. F.C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn, *Chem. Eng. Process.* **38**, 563 (1999).
6. Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A-Gen.* **279**, 59 (2005).
7. G. Picasso, M.R. Sun Kou, I. Salazar, A. López, *Rev. Soc. Quím. del Perú*, **77(1)**, 11 (2011).
8. G. Picasso G., M. R. Sun Kou, G. Gómez, E. Hermoza, M. P. Pina, J. Herguido, *Rev. Soc. Quím. del Perú*, **75(2)**, 163 (2009).
9. M. Kramer, T. Schmidt, K. Stowe, W. F. Maier, *Appl. Catal. A-Gen.* **302**, 257 (2007).
10. S. Behar, P. Gonzales, P. Agulhon, F. Quignard, D. Swierczynski, *Catal. Today* **189**, 35 (2012).
11. M. Wojciechowska, A. Malczewska, B. Czajka, M. Zielinski, J. Goslar, *Appl. Catal. A-Gen.* **237**, 63 (2002).

Medellín, septiembre 19 de 2014

El Comité Científico certifica que:

Pedro Navarro, Gino Picasso, César Zavala and Rosario Sun Kou, presentaron su trabajo en la modalidad de ponencia oral en el XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, realizado entre el 15 y el 19 de septiembre de 2014 en Medellín, Colombia.

Ponencia oral: *PREMIO PERU*

*Preparación de catalizadores basados en Ce-Pr para la combustión catalítica de n-hexano.*

ID: 0



FANOR MONDRAGON PÉREZ

Presidente Comité Científico



AIDA LUZ VILLA HOLGUÍN

Presidente Comité Organizador



## Preparación de catalizadores basados en Ce-Pr para la combustión catalítica de n-hexano

**Pedro Navarro<sup>a</sup>, Gino Picasso<sup>a</sup>, César Zavala<sup>a</sup>, Rosario Sun Kou<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Lab. de Inv. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, Lima 31*

<sup>b</sup> *Sección Química, Depto. de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, Lima 32*

*Email: [pedroanp@live.com](mailto:pedroanp@live.com), [gpicasso@uni.edu.pe](mailto:gpicasso@uni.edu.pe), [cesar\\_pure\\_chemistry@hotmail.com](mailto:cesar_pure_chemistry@hotmail.com), [msun@pucp.edu.pe](mailto:msun@pucp.edu.pe)*

### Resumen

Los óxidos mixtos Cerio-Praseodimio ( $Ce_xPr_{1-x}O_2$ ,  $x=0.1, 0.2, 0.5, 0.8$  y  $0.9$ ) además de los óxidos puros, fueron preparados por coprecipitación y se evaluaron para la combustión catalítica de n-hexano, el cual fue seleccionado como molécula modelo para la eliminación de COVs. Las áreas superficiales específicas BET de los catalizadores, obtenidas en el intervalo de 37 a 60  $m^2/g$ , muestran la preponderancia de superficies mesoporosas. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores a base de óxidos mixtos y simples presentaron estructuras tipo fluorita. La introducción de Pr en la composición del óxido mixto mantuvo la estructura tipo fluorita estable. Finalmente, se realizaron ensayos de actividad catalítica de todos los catalizadores en un reactor de lecho fijo. Las temperaturas  $T_{95\%}$  para los catalizadores mixtos se situaron en un intervalo de 320 a 340°C. La muestra Ce90Pr10 ( $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ ) mostró mayor actividad que las correspondientes a la de los óxidos simples como resultado de una mejor superficie y estructura cristalina.

**Palabras clave:** ceria; praseodimia; combustión catalítica; n-hexano

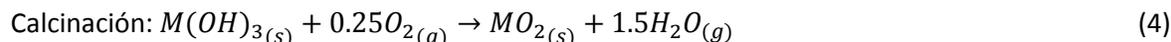
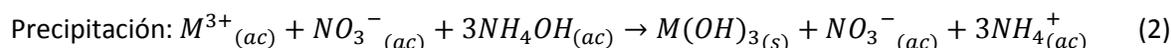
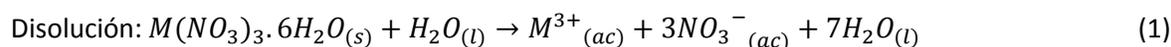
## 1. Introducción

En septiembre 2005, la Comisión de las Comunidades Europeas, en el marco del programa “Clean Air for Europe” (CAFE), publicó su estrategia temática sobre la contaminación atmosférica. Esta estrategia establece los objetivos en la salud, en el ecosistema y en reducción de emisiones para los principales contaminantes. Para lograr estos objetivos, las emisiones de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , COVs, amoníaco y materia particulada  $\text{PM}_{2.5}$  deberán disminuir en 82%, 60%, 51%, 27% y 59%, respectivamente, en relación a las emisiones registradas en el 2000 [1]. La combustión catalítica es la técnica más eficaz de eliminación de COVs pues puede realizarse a bajas temperaturas, evitando la formación de óxidos de nitrógeno [2]. Óxidos soportados o no soportados conteniendo metales solos o formulaciones complejas son usados como catalizadores para la oxidación de COVs [3]. Como una alternativa a los metales nobles, los óxidos de metales de transición, en particular, los óxidos basados en ceria son catalizadores prometedores para esta reacción [4-6].

Los materiales basados en ceria son capaces de someterse a ciclos redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  rápidos y reversibles, a temperaturas moderadas, debido a su alta movilidad de iones óxidos en el estado sólido desde la superficie hacia el seno del sistema (bulk) y viceversa. En muchos casos, las propiedades redox y la actividad química de cerio puro pueden ser reforzadas mediante dopamiento catiónico en la red cristalina del óxido [7]. Entre los elementos reducibles, praseodimio es particularmente adecuado para obtener disoluciones sólidas con cerio. En los óxidos mixtos, se puede formar estados de oxidación mixtos con ambos cationes  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{4+}$ . Además, en las soluciones sólidas Cr-Pr, ambos elementos pueden optar estados de oxidación +3 y +4, y las vacancias aniónicas son más móviles en este sistema [8-12]. Este trabajo persigue estudiar la influencia de las propiedades estructurales del sistema mixto Ce-Pr en la combustión de n-hexano, seleccionado por su alta presencia en la industria química.

## 2. Sección experimental

Los óxidos mixtos Cerio-Praseodimio ( $Ce_xPr_{1-x}O_2$ ,  $x=0.1, 0.2, 0.5, 0.8$  y  $0.9$ ) fueron preparados mediante el método de coprecipitación, usando  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ambos, Aldrich 99.99%) como precursores e hidróxido de amonio (MERCK, 99%) como agente precipitante, denominándose las muestras como Ce10Pr90, Ce20Pr80, Ce50Pr50, Ce80Pr20 y Ce90Pr10, respectivamente. Los óxidos simples fueron denominados como Ce100 y Pr100. Las cantidades requeridas de cada precursor fueron disueltas en agua destilada y se mezclaron volúmenes en la proporción de los catalizadores deseados. Luego, se agregó hidróxido de amonio gota a gota hasta que se completó la precipitación ( $pH \approx 9$ ). La pasta mixta óxido/hidróxido acumulada fue recuperada por filtración a vacío. El precipitado se secó en un horno a  $110^\circ C$  por 24h. Finalmente, después de secar, se calcinó a  $500^\circ C$  por 1h en aire estático. Las reacciones químicas y/o procesos físicos que ocurren en cada etapa se muestran a continuación, donde M puede ser Ce y/o Pr.



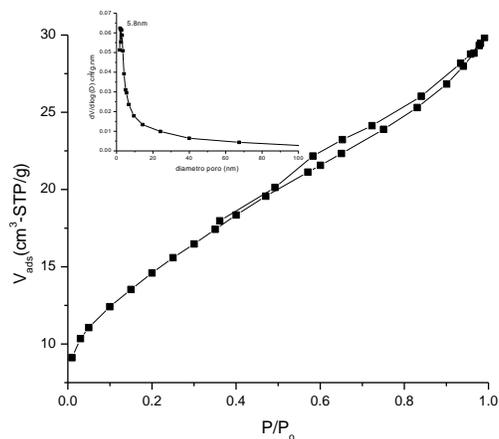
### 3. Resultados y discusión

Los resultados de la caracterización textural se muestran en la tabla 1.

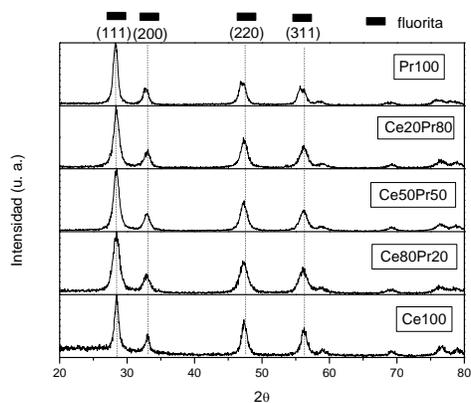
**Tabla 1.** Superficies específicas y diámetro de poro (método BJH) de los catalizadores.

Catalizador	Ce100	Ce90Pr10	Ce80Pr20	Ce50Pr50	Ce20Pr80	Pr100
$S_{BET} (m^2/g)$	50.4	62.3	60.6	53.4	48.9	37.4
d (nm)	5.8	3.9	6.7	19.8	27.6	20.3

Los catalizadores han presentado en preponderancia una superficie mesoporosa (figura 1). La inserción de Pr en la estructura del  $CeO_2$  produce un aumento en su área en todas las muestras y una disminución inicial en el diámetro de poro de 5.8 hasta 3.9nm, para luego aumentar paulatinamente con la presencia del Pr hasta 27.6 nm.

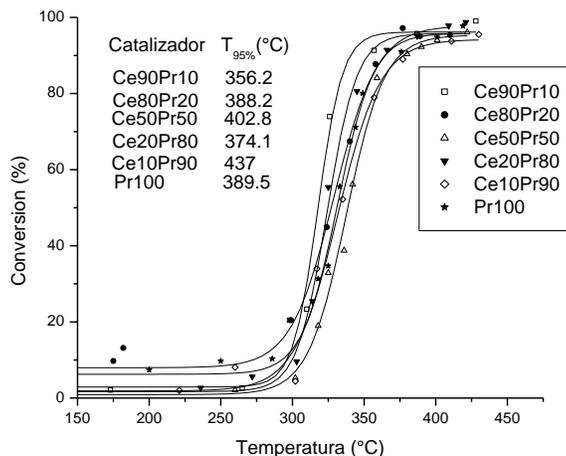


**Figura 1.** Isotherma de adsorción de  $N_2$  del catalizador Ce100 y de la correspondiente distribución de diámetro de poro (método BJH)



**Figura 2.** Patrones de DRX correspondientes a los catalizadores mixtos y simples.

Según los difractogramas DRX de las muestras, los catalizadores presentaron una estructura tipo fluorita (figura 2). La inserción de Pr en el sistema mixto Ce-Pr mantuvo la estructura tipo fluorita. La actividad catalítica sin catalizador es cero hasta 325°C (figura 3). El sistema mixto Ce90Pr10 logró mejor actividad que la correspondiente a los óxidos simples, debido probablemente a una mayor superficie específica y una buena estructura cristalina.



**Figura 3.** Curvas de ignición obtenidas en la reacción de combustión de hexano.

#### 4. Conclusiones

- Se prepararon los catalizadores Ce90Pr10, Ce80Pr20, Ce50Pr50, Ce20Pr80, Ce10Pr90 y los óxidos simples.
- Se caracterizó los catalizadores mediante las técnicas de adsorción de  $N_2$  y DRX, donde las  $S_{BET}$  están entre 37.4 y 62.3  $m^2/g$  y los difractogramas mostraron que la inserción de Pr mantuvo la estructura tipo fluorita estable.

- La inserción de Pr en la estructura cristalina del  $CeO_2$ , en el catalizador  $Ce_{90}Pr_{10}$  ( $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ ) logró ser más eficaz que las muestras simples debido a una mayor superficie BET y mejor posicionamiento del Pr en la muestra mixta.

## 5. Agradecimientos

Se agradece al Instituto de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI) y al Proyecto nº 371-2012-CONCYTEC-OAJ, por la ayuda financiera concedida.

## 6. Referencias

1. Thematic Strategy on Air Pollution Communication from the Commission to the Council and The European Parliament, Commission of the European Communities, COM (2005) 446 final, Brussels, 2005.
2. P. Papaefthimiou, T. Ionnides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B* **13**, 175 (1997).
3. J. L. G. Fierro, *Metal Oxides Chemistry and Applications*, p. 215 (2006).
4. J. L. Gutierrez-Ortiz, B. de Rivas, R. Lopez-Fonseca, J. R. Gonzalez-Velasco, *Appl. Catal. B* **65**, 191 (2006).
5. Q. Dai, X. Wang, G. Lu, *Catal. Commun.* **8**, 1645 (2007).
6. Q. Huang, X. Xue, R. Zhuo, *J. Hazard. Mater.* **183**, 694 (2010).
7. B. T. Kilbourn, *Cerium: A guide to its role in Chemical Technology* (1992).
8. K. M. Ryan, J. P. McGrath, R. A. Farrel, W. M. O'Neill, C. J. Barnes, M. A. Morris, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, L49 (2003).
9. A. C. Cabral, L. S. Cavalcante, R. C. Deus, E. Longo, A. Z. Simoes, F. Moura, *Ceram. Int.* **40**, 4445-4453 (2014).
10. M. Biswas, S. Bandyopadhyay, *Adv. Powder Technol.*, in press (2013).
11. A. Kaddouri, B. Beguin, *Catal. Commun.* **46**, 22-27 (2014).
12. A. Bueno-Lopez, *Appl. Catal. B* **146**, 1 (2014).

**COMPENDIO DE LA LEGISLACIÓN AMBIENTAL PERUANA**

**VOLUMEN V**

**CALIDAD AMBIENTAL**

Actualizado al 31 de mayo de 2010



PERÚ

Ministerio  
del Ambiente

## COMPENDIO DE LA LEGISLACIÓN AMBIENTAL PERUANA

Editado por la  
Dirección General de Políticas, Normas  
e Instrumentos de Gestión Ambiental del Ministerio del Ambiente

Copyright Ministerio del Ambiente -MINAM  
Avenida Javier Prado Oeste N° 1440, San Isidro, Lima 27 – Perú  
(51 – 1) 611 6000  
[www.minam.gob.pe](http://www.minam.gob.pe)

Primera edición, enero de 2011.

Portada y fotografías propiedad del Ministerio del Ambiente

Impreso por Gráfica Técnica S.R.L.  
Calle Los Talladores N° 184, Urbanización El Artesano,  
Ate, Lima 03 -Perú

Hecho el depósito legal: 2010-17178 en la Biblioteca Nacional del Perú

Se autoriza la reproducción total o parcial, sin alteraciones del contenido,  
sin fines de lucro y citando la fuente.

# COMPENDIO DE LA LEGISLACIÓN AMBIENTAL PERUANA

## VOLUMEN V

### CALIDAD AMBIENTAL

Se puede defender el concepto “*calidad ambiental*” como el conjunto de características del ambiente, en función a la disponibilidad y facilidad de acceso a los recursos naturales y a la ***ausencia o presencia de agentes nocivos***. Todo esto necesario para el mantenimiento y crecimiento de la calidad de vida de los seres humanos.

Asociados a este concepto, se encuentran los términos “estándar de calidad ambiental” y “límite máximo permisible”, instrumentos de gestión ambiental que buscan regular y proteger la salud pública y la calidad ambiental, permitiéndole a la autoridad ambiental desarrollar acciones de control, seguimiento y fiscalización de los efectos causados por las actividades humanas.

Un Estándar de Calidad Ambiental (ECA) es la medida que establece el nivel de contracción o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos o biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa significativo para la salud de las personas ni al ambiente<sup>1</sup>.

Un ECA es de observancia obligatoria para el diseño de normas legales, políticas públicas; y para el diseño y aplicación de instrumentos de gestión ambiental, así como para el otorgamiento de la certificación ambiental<sup>2</sup>.

El numeral 31.4 de la Ley General del Ambiente establece que ninguna autoridad judicial o administrativa podrá hacer uso de los ECA, con el objeto de sancionar bajo forma alguna a personas naturales o jurídicas, debiendo sustentarse las sanciones en el incumplimiento de obligaciones a cargo de las personas naturales o jurídicas, incluyendo aquellas contenidas en los instrumentos de gestión ambiental.

De otro lado los Límites Máximos Permisibles (LMP) son definidos por la legislación ambiental peruana como “*la concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos que caracterizan a un efluente o a una emisión, que al ser excedido puede causar daños a la salud, bienestar humano y al ambiente*”<sup>3</sup>. La característica más importante de los LMP, es que su cumplimiento es exigible legalmente; es decir, el titular de la actividad productiva que no cumpla con los mismos puede ser pasible de sanción.

Es responsabilidad del Ministerio del Ambiente dirigir el proceso de elaboración y revisión de los ECA y LMP y, en coordinación con los sectores correspondientes, elaborar o encargar las propuestas de ECA y LMP para su aprobación, mediante Decreto Supremo. En otros, el MINAM deberá tomar en cuenta, para la elaboración de los ECA y LMP, las normas establecidas en la materia por la Organización Mundial de la Salud (OMS) o de las entidades de nivel internacional especializada en temas ambientales.

Asimismo, junto a estas herramientas, se encuentra también un elemento muy importante en la gestión de la calidad ambiental en el Perú, que es la Evaluación de Impacto Ambiental. La Evaluación de Impacto Ambiental es un proceso de análisis sistemático, reproducible e interdisciplinario de los impactos potenciales, tanto de una acción propuesta como de sus alternativas, en los atributos, físicos, biológicos, culturales y socioeconómicos de un área geográfica en particular<sup>4</sup>.

1 Numeral 31.1 del artículo 31° de la Ley General del Ambiente.

2 Artículo 31° de la Ley General del Ambiente.

3 Debemos precisar que todo el marco legal relacionado con LMP y ECA presenta esta definición.

4 ESPINOZA, Guillermo (2001) Fundamentos de Evaluación de Impacto Ambiental. Banco Interamericano de Finanzas (BID) y Centros de Estudios para el Desarrollo (CED). Santiago de Chile.

El Sistema Nacional de Evaluación del Impacto Ambiental (SEIA) fue creado por Ley N° 27446, y constituye un sistema único y coordinado de identificación, prevención, supervisión, control y corrección anticipada de los impactos ambientales negativos derivados de las acciones humanas expresadas por medio de los proyectos de inversión, sean públicos o privados, y que procura establecer mecanismos que aseguren la participación ciudadana<sup>5</sup>.

La Ley General del Ambiente establece que toda actividad humana que implique construcciones, obras, servicios y otras actividades, así como las políticas, planes y programas públicos susceptibles de causar impactos ambientales de carácter significativo, está sujeta, de acuerdo a ley, al SEIA.

En ese sentido, la Ley N° 27446 señala que ningún privado podrá dar inicio a ninguna actividad, ni autoridad alguna de los tres niveles de gobierno podrá autorizarla, si es que esta no cuenta con la **certificación ambiental**, expedida por la autoridad correspondiente. Además, la norma establece la categorización de proyectos de acuerdo a su impacto ambiental.

Las evaluaciones ambientales deben ceñirse a los siguientes criterios:

- a) La protección de la salud de las personas;
- b) La protección de la calidad ambiental, tanto del aire, del agua, del suelo, como la incidencia que puedan producir el ruido y los residuos sólidos, líquidos y emisiones gaseosas y radiactivas;
- c) La protección de los recursos naturales, especialmente las aguas, el suelo, la flora y la fauna;
- d) La protección de las áreas naturales protegidas;
- e) Protección de la diversidad biológica y sus componentes: ecosistemas, especies y genes; así como los bienes y servicios ambientales y bellezas escénicas, áreas que son centros de origen y diversificación genética por su importancia para la vida natural.
- f) La protección de los sistemas y estilos de vida de las comunidades;
- g) La protección de los espacios urbanos;
- h) La protección del patrimonio arqueológico, histórico, arquitectónicos y monumentos nacionales; e,
- i) Los demás que surjan de la política nacional ambiental.

Debemos indicar que la **certificación ambiental**, es la resolución, emitida por autoridad competente, que aprueba o desaprueba un instrumento ambiental (ya sea EIA, PAMA, EIA detallado, etc.) indicando las consideraciones técnicas y legales que apoyan la decisión, así como las condiciones adicionales surgidas de la revisión del instrumento ambiental, si las hubiera, autorizando la ejecución de la acción o proyecto propuesto.

---

5 ANDALUZ WESTREICHER, Carlos (2006) Manual de Derecho Ambiental. PROTERRA. Lima.

**DECRETO SUPREMO N° 002-2008-MINAM**  
**APRUEBAN LOS ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD AMBIENTAL PARA**  
**AGUA**

Publicado el 31 de julio de 2008

**Artículo 1.- Aprobación de los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua**

Aprobar los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua, contenidos en el Anexo I del presente Decreto Supremo, con el objetivo de establecer el nivel de concentración o el grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el agua, en su condición de cuerpo receptor y componente básico de los ecosistemas acuáticos, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente. Los Estándares aprobados son aplicables a los cuerpos de agua del territorio nacional en su estado natural y son obligatorios en el diseño de las normas legales y las políticas públicas siendo un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental.

**Artículo 2.- Refrendo**

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

**DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA TRANSITORIA**

**Única.-** El Ministerio del Ambiente dictará las normas para la implementación de los Estándares de Calidad Ambiental para Agua, como instrumentos para la gestión ambiental por los sectores y niveles de gobierno involucrados en la conservación y aprovechamiento sostenible del recurso agua.

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

PARÁMETRO	UNIDAD	Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable			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
<b>FÍSICOS Y QUÍMICOS</b>						
Aceites y grasas (MEH)	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 Wad	mg/L	0,08	0,08	0,08	0,08	**
Cloruros	mg/L	250	250	250	**	**
Color	Color verdadero escala Pt/Co	15	100	200	sin cambio normal	sin cambio normal
Conductividad	us/cm <sup>(a)</sup>	1 500	1 600	**	**	**
D.B.O. <sub>5</sub>	mg/L	3	5	10	5	10
D.Q.O.	mg/L	10	20	30	30	50
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/L P	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	**
Nitritos	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 <sup>(b)</sup>	5	100	**	100	**
<b>INORGÁNICOS</b>						
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
Plomo	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Selenio	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Uranio	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	**
<b>ORGÁNICOS</b>						
<b>I. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES</b>						
Hidrocarburos totales de petróleo, HTPP	mg/L	0,05	0,2	0,2		
Trihalometanos	mg/L	0,1	0,1	0,1	**	**
<b>Compuestos Orgánicos Volátiles. COVs</b>						
1,1,1-Tricloroetano -- 71-55-6	mg/L	2	2	**	**	**
1,1-Dicloroetano -- 75-35-4	mg/L	0,03	0,03	**	**	**

**DECRETO SUPREMO N° 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 N° 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 SO<sub>2</sub>**

Parámetro	Periodo	Valor µg/m <sup>3</sup>	Vigencia	Formato	Método de análisis
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	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<sub>2.5</sub>)**

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

<sup>1</sup> Único compuesto Orgánico Volátil regulado (COV)