



## Máster en Introducción a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Universidad de Zaragoza

## POP en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Catalizadores Basados en Arcillas Pilareadas  
para Combustión Catalítica de VOCs en  
Reactor de Lecho Fijo

Autor: Gemma Gómez Angulo  
Director: Dr. Javier Herguido Huerta  
Codirector: Dra. María Pilar Pina Iritia

Curso 2009-2010  
Septiembre 2010

## ***Resumen***

La problemática asociada a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs), a la atmósfera corrientes gaseosas contaminadas con COVha motivado el desarrollo de tecnologías eficientes para su control. En este proyecto se estudia la combustión catalítica, y en particular, se ha profundizado en la síntesis y caracterización de catalizadores basados en óxidos metálicos (óxido de hierro y/o manganeso) soportados sobre arcillas naturales tipo montmorillonita.

Como molécula modelo de COV se ha escogido el n-hexano ya que el grupo de investigación donde se ha desarrollado este trabajo posee amplia experiencia en la oxidación catalítica del mismo con distintas configuraciones de reactor y distintos catalizadores. Teniendo en cuenta su diámetro cinético (0,43nm)<sup>1</sup> se ha modificado el espaciado entre las láminas de arcillas para que la molécula de reactivo pueda circular por los canales de las mismas y de esta forma asegurar un contacto íntimo con el óxido de hierro y/o manganeso disperso en este sistema de canales

## ***Objetivo***

El objetivo principal es el de encontrar un catalizador activo, estable, selectivo a CO<sub>2</sub> y de bajo coste para la combustión de COVs en concentraciones habituales en emisiones gaseosas de la industria partiendo del estudio realizado en el proyecto fin de carrera titulado Desarrollo de Catalizadores Basados en Óxidos Mixtos de Fe-Mn para Combustión de n-Hexano en Corrientes Gaseosas para la obtención del título de Ingeniero Químico. Para ello se propone:

- Desarrollar procesos de intercalación de cationes simples y mixtos en arcillas naturales tipo montmorillonita (bentonitas peruanas) para la obtención de arcillas pilareadas PILCs y de esta forma aprovechar su actividad catalítica en lugar de usar otros cationes pilareantes sin actividad catalítica
- Introducir óxidos metálicos simples y mixtos sobre arcillas pilareadas para mejorar la estabilidad y la actividad catalítica de las PILC Estudiar nuevos métodos de impregnación de óxidos metálicos sobre arcillas delaminadas o pilareadas PILCs con especial énfasis en la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos para incorporarlas en el área mesoporosa de la PILC persiguiendo una mejora en la actividad catalítica para la reacción de combustión en fase gas de n-hexano.

---

<sup>1</sup> Corona L., Hernández M. A.; Asomoza M.; Rojas F.; Salgado M. A.; Portillo R.; Salas R.; Superficies y Vacío 22 (3) (2009) 38-43



# Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Compuestos Orgánicos Volátiles	2
1.2 Arcillas	3
Capítulo 2. Experimental	7
2.1 Síntesis de materiales	7
2.2 Nomenclatura utilizada	9
2.3 Técnicas de caracterización	10
2.4 Experimentos de actividad catalítica	10
Capítulo 3 Caracterización físico-química	13
3.1 Análisis elemental	13
3.2 Área superficial y difracción de rayos X	16
Capítulo 4 Resultados de actividad catalítica	23
4.1 Actividad Catalítica de Arcillas PILCs de pilares simples	23
4.2 Actividad Catalítica de Arcillas PILCs de pilares Mixtos	25
4.3 Actividad Catalítica de Arcillas PILCs dopadas	26
4.4 Actividad Catalítica de Arcillas con Nanopartículas de Oxidos Metálicos	27
4.5 Estabilidad Catalítica de las Muestras	29
Capítulo 5 Conclusiones	31

Anexo 1	
I.1 Clasificación de los poros	32
I.2 Adsorción de Nitrógeno	32
I.3 Curva de light-off	34
Anexo II Preparación de las muestras	36
II.1 Arcillas pilareadas	36
II.2 Arcillas pilareadas dopadas con óxidos de Fe y Mn	38
II.3 Nanopartículas de Fe incorporadas a arcillas	39
Anexo III Cálculos	41
III.1 Cálculo de la conversión	41
III.2 Conversión a CO y CO <sub>2</sub> y balances de carbono	41
III.3 Velocidad espacial	41
III.4 Cálculos ICP	42
Anexo IV Descripción del sistema experimental	44

## **Capítulo 1.**

### **Introducción**

Se llama cambio climático a la variación global del clima de la Tierra. Este cambio es debido a causas naturales pero actualmente existe un consenso científico, casi generalizado, que prueba que la actividad humana influye en el cambio climático.

La información validada hasta ahora es suficiente para tomar medidas de forma inmediata de acuerdo al denominado "principio de precaución", al que hace referencia el Artículo 3 de la Convención Marco sobre Cambio Climático. Es por esto que es de vital importancia que modifiquemos entre otras cosas nuestro modo de producción y de generación de energía<sup>2</sup>.

Actualmente las prácticas empleadas en la industria conllevan la emisión a la atmósfera de corrientes gaseosas contaminantes, lo que supone un importante problema medioambiental y económico. Una categoría de sustancias gaseosas contaminantes que ha crecido exponencialmente en los últimos años es la de los Compuestos Orgánicos Volátiles.

Este trabajo se centra en eliminar este tipo de compuestos de corrientes gaseosas proponiendo la combustión catalítica como método ventajoso frente a los más utilizados en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la industria, la incineración térmica y la adsorción.

El presente proyecto tiene como objetivo principal encontrar un catalizador estable, barato y con el que se produzca la combustión total de los compuestos estudiados a bajas temperaturas. Para ello se propone el uso de materiales laminares tipo arcilla, bien sea como catalizadores por sí mismos gracias a la introducción de catíones pilareantes con propiedades catalíticas; o como material soporte de óxidos metálicos incorporados en la estructura por distintos métodos.

---

<sup>2</sup> [http://www.mma.es/portal/secciones/cambio\\_climatico/el\\_cambio\\_climatico/](http://www.mma.es/portal/secciones/cambio_climatico/el_cambio_climatico/). Consulta: julio 2009

Los materiales laminares han sido ampliamente utilizados como catalizadores por su modificable diámetro de poro y volumen, alta superficie específica así como la posibilidad de controlar la accesibilidad a los sitios activos.<sup>3</sup> Además su bajo coste, su amplio rango de variables de preparación y la posibilidad utilización en grandes cantidades hacen de ellos unos materiales muy interesantes. Ya en el año 1915 se utilizaron arcillas como catalizadores: esmectitas tratadas con ácido en el craqueo del petróleo (Houndry Process)

De estos materiales, los más utilizados son las arcillas pilareadas que se consiguen por la intercalación de un complejo entre las láminas de las arcillas permitiendo aumentar su espaciado interlaminar y su estabilidad térmica.

El comportamiento catalítico de las arcillas pilareadas ha sido muy estudiado y suele estar asociado a la modificación de la acidez por los sitios ácidos introducidos en el proceso de pilaración y por la intercalación de complejos organometálicos.

Una gran ventaja de estos sólidos es que si se tiene un buen control de las propiedades del proceso de pilareamiento se pueden obtener sólidos con un área superficial muy elevada, un amplio rango de propiedades (estructurales, químicas, catalíticas, iónicas,, etc) y estructuras internas controladas con sitios activos y/o especies unidas para aplicaciones particulares<sup>4</sup>.

## **1.1 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)**

La acepción más admitida para estos compuestos es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991 que los define como “compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidanes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno”.

Los efectos más importantes de los COVs vienen de la combinación de éstos con los NO<sub>x</sub>, formando entonces nitratos de peroxyacilos, conocidos por ser cancerígenos, o precursores de contaminantes fotoquímicos responsables del “smog”, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono estratosférico.

El contaminante secundario más importante producido por estos compuestos es el ozono. Aunque el ozono estratosférico forme una capa que nos protege de las radiaciones ultravioletas del sol, el ozono troposférico es una molécula extremadamente reactiva que tiende a oxidar a otros compuestos, con lo que, a determinadas concentraciones tiene efectos corrosivos sobre ciertos materiales e irritantes sobre las mucosas y tejidos de los seres vivos.

El ozono en la troposfera se genera y destruye a partir de reacciones químicas en las que intervienen contaminantes primarios tales como NO<sub>2</sub>, NO y compuestos orgánicos volátiles ante la presencia de oxígeno, una fuerte radiación solar (en una longitud de onda de 295 a 430 nm) y altas temperaturas. Pero no todas las sustancias tienen la misma capacidad potencial para formar ozono. Existe un factor de producción de ozono

<sup>3</sup> G Centi, S. Perathoner Microporous and Mesoporous Materials 107 (2008) 3-15

<sup>4</sup> Vaccari A, Catalysis Today 41 (1998) 53-71

fotoquímico, también llamado POCP (photochemical ozone creation potential) asociado a cada compuesto<sup>5</sup>

Las principales fuentes de COVs están relacionadas directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados: vapores de escape 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 (metil-etil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano), aerosoles e industrias de plásticos (compuestos clorados).

Existen diversos métodos de eliminación de estos compuestos entre los que destacan la incineración térmica y la catalítica. La catalítica a diferencia de la térmica no necesita temperaturas tan elevadas, disminuyendo así el coste energético, la contaminación térmica y la reducción de los NOx térmicos formados. Dentro de la combustión catalítica se utilizan convencionalmente dos tipos de catalizadores: los óxidos de metales y los metales nobles. Los metales nobles que habitualmente se usan son Pd, Pt o mezclas de Pd-Pt con óxidos metálicos<sup>67</sup>. Los óxidos metálicos cubren los grupos III-B-IIIB (3-12) de la tabla periódica y se caracterizan por la alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Son generalmente menos activos que los metales nobles soportados pero son algo más resistentes al envenenamiento. Esta resistencia al envenenamiento se puede deber a la alta superficie activa de los óxidos metálicos comparados con los metales nobles soportados<sup>8</sup>.

## 1.2 Arcillas

Las arcillas son probablemente los minerales más comunes en la superficie de la tierra y han sido utilizados por el hombre desde hace miles de años. Son materiales muy versátiles y con muchas aplicaciones.

Las arcillas en general están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas (<2µm) denominadas “minerales de arcilla”, de naturaleza inorgánica, compuestas principalmente por Si, Al, H<sub>2</sub>O y, frecuentemente, cantidades apreciables de Fe y metales alcalinos y alcalinotérreos. Además de minerales, una arcilla puede contener materia orgánica y otros compuestos no cristalinos o amorfos.

Las arcillas se pueden dividir en dos grandes grupos: las catiónicas, muy abundantes en la naturaleza y las aniónicas, difíciles de encontrar pero relativamente fáciles y baratas de sintetizar. Las arcillas catiónicas tienen capas de aluminosilicatos cargadas negativamente, con cationes en el espacio interlaminar para compensar la carga. Mientras que las aniónicas tienen hidróxidos metálicos cargados positivamente con aniones de compensación y moléculas de agua localizadas intersticialmente

<sup>5</sup> Derwent R.G; Jenkin M.E; Passant N.R; Pilling M.J. ; Atmospheric Environment 41 (2007) 2570-2579

<sup>6</sup> Persson K; Jansson K; Järas S.G; ; Journal of Catalysis, 245, 2 (2007) 401-414

<sup>7</sup> Lapisardi G; Urfels L; Gélin P; Primet M; Kaddouri A; Garbowksi E; Toppi S; Tena E .; Catalysis Today 117 (2006) 564-568

<sup>8</sup> Spivey J.J; Ind Ench. Chem. Res 1987, 26, 2165-2180

En este trabajo se han utilizado arcillas catiónicas originarias de las minas de Perú.

### Arcillas Catiónicas

En cuanto a las arcillas catiónicas, su estructura cristalina está formada principalmente por dos grupos:

- Grupos con el metal coordinado tetraédricamente: principalmente  $\text{Si}^{4+}$  y ocasionalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$
- Grupos con el metal coordinado octaédricamente: principalmente  $\text{Al}^{3+}$  y ocasionalmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  con un cierto grado de sustitución isomórfica.

Es decir, es frecuente encontrar sustituciones isomórficas de magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) y de hierro ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ ) por el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) en la capa octaédrica y del aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) por el silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) en la capa tetraédrica. Esto ocasiona una carga negativa que se compensa por la atracción de cationes de intercambio y de agua de hidratación que se ubican entre las láminas. Los cationes de intercambio más comunes son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . El conjunto de estos cationes forman la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de una arcilla.

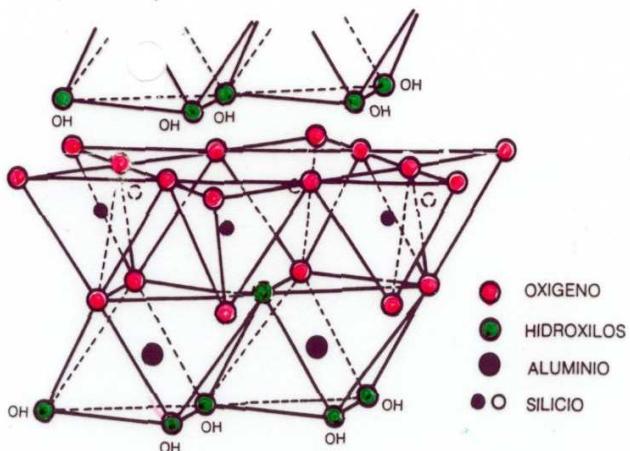


Figura 1: Estructura ideal de un filosilicato 1:1 dioctaédrico

### Síntesis y aplicaciones catalíticas

Las arcillas catiónicas se suelen obtener de la naturaleza, pero contienen impurezas como cuarzo, feldespato, calcita, etc. Estas impurezas se pueden eliminar por centrifugación o por decantación de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$ . Sin embargo óxidos de Fe o Al pueden quedar retenidos en las partículas de arcillas, para eliminarlos se utilizan tratamientos químicos que no son simples y presentan muchos problemas.

El tratamiento ácido es muy común (particularmente en las montmorillonitas), que se puede llevar a cabo simplemente lavando con un ácido mineral o calentando una suspensión de arcilla al 1% en ácido (tratamiento termoácido). Estos tratamientos reemplazan los cationes de intercambio por protones. Si se va a utilizar la arcilla acidificada como catalizador, hay que tener en cuenta que las condiciones de acidificación para obtener la máxima actividad catalítica, dependen concretamente de la reacción objeto de estudio. Para reacciones entre moléculas polares se requieren tratamientos ácidos en condiciones suaves o en períodos cortos, aumentando en el gran

número de sitios ácidos disponibles en la superficie interna. Por contra, para reacciones entre moléculas apolares, se requieren tratamientos ácidos más severos ya que la actividad catalítica se asocia al área superficial, externa y a las áreas de borde de las láminas de la arcilla.

Si el pH al que se produce el tratamiento ácido es lo suficientemente bajo, se produce la delaminación de la arcilla. En este estado las láminas que componen la estructura de la arcilla se orientan preferencialmente en los modos borde-cara y borde-borde (Figura 2 A).

Existe otro tratamiento, muy común, que permite aumentar el espacio interlaminar de la arcilla, su pilaramiento. En este proceso, se sustituyen los cationes de cambio por grandes hidroxicationes obtenidos por hidrólisis de sales metálicas: Al, Zr, Cr, Ni, etc. Por calentamiento se produce la deshidratación y deshidroxilación de estos cationes hidratados, formando clusters del material (en la forma de óxido metálico) que actúan como pilares manteniendo separadas las láminas de la arcilla (en posición cara-cara), aumentando el área superficial. Esta nueva clase de material se conoce como PILC (Pillared Interlayer Clays)

La cantidad pilares dependen no sólo del método de preparación sino también de otros factores, como la naturaleza de la arcilla y de los reactivos, la concentración inicial de los reactivos, el grado de hidrólisis ( $\text{OH}/\text{metal}$ ), la temperatura de la reacción, la velocidad de adición de los reactivos, y las condiciones de envejecimiento de las soluciones

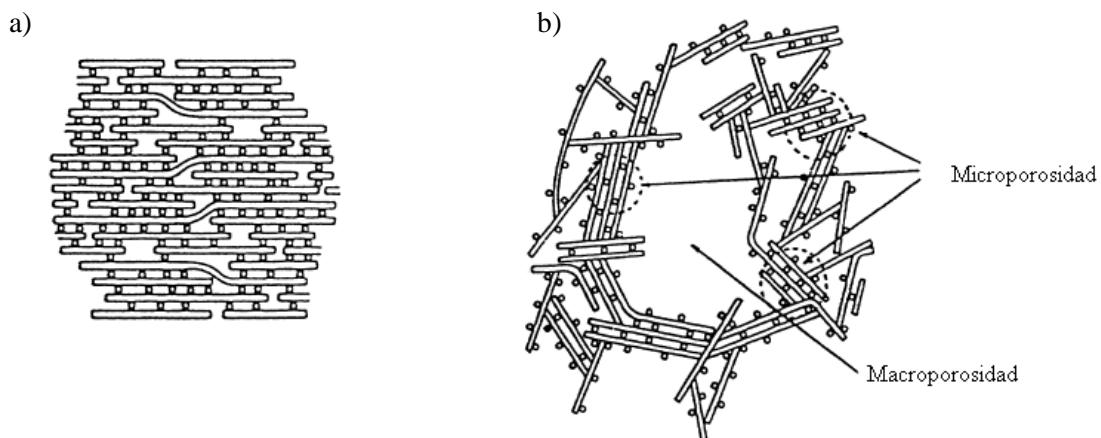


Figura 2: a) Arcilla pilareada; b) Arcilla delaminada con polioxocationes de aluminio (círculos abiertos)<sup>4</sup>

En las arcillas pilareadas se obtiene microporosidad sobretodo (en montmorillonitas, típicamente 1,8nm) mientras que en las arcillas delaminadas se encuentra tanto macro como microporosidad. El hecho de obtener una u otra estructura puede deberse además de a las condiciones de pH, al tamaño de partícula de arcilla. Por ejemplo la montmorillonita con partículas relativamente grandes tiende a organizarse bien con tamaños típicos de 1,8nm debidos a una orientación preferencial cara-cara; mientras que para la hectorita, con tamaño de partícula pequeño, la arcilla principalmente se delamina de forma aleatoria.

La **calcinación** también es una etapa importante en el proceso de intercalación de metales. En general durante la calcinación puede ocurrir:

- que los oxicationes salgan de la arcilla sin pilarear
- que los oxicationes se degraden in situ formando láminas de hidróxidos metálicos
- que se forme un pilareamiento real, en el que los oxicationes se deshidratan a temperaturas mayores a 573 K y se los hidróxidos se descomponen entre 573 y 673 K.

## Capítulo 2

### Experimental

#### 2.1 Síntesis de Materiales

Se han preparado varios tipos de materiales:

#### Arcillas Pilareadas PILCs con Al, Fe, Fe-Al, Ti, Mn y Fe-Mn

En todos los casos se ha de preparar primero una solución pilareante que se añade poco a poco a la suspensión de arcilla en agua o en etanol al 1% wt. Para asegurar una buena homogeneización, la arcilla permanece en suspensión de 15 h a varios días antes de añadir la solución. Las soluciones pilareantes se han preparado de distinto modo según sea el catión pilareante que deseamos incorporar:

- AlPILC (6,7mmol Al/g arcilla), FePILC (60mmol Fe/g arcilla) y FeAlPILC (3,8 mmol Fe+Al/g arcilla y relación Al/Fe 1:1). La solución pilareante se prepara mediante adición de hidróxido sódico a cloruro de aluminio y/o de hierro. La arcilla está suspendida en agua<sup>9</sup>.
- TiPILC (15 mmol Ti/g arcilla). La solución pilareante se prepara mediante adición de ácido clorhídrico a etoxitanato de sodio<sup>10</sup>. La arcilla se suspende en agua.
- MnPILC<sup>11</sup> (5 mmol Mn/g arcilla) y FeMnPILC (5 mmol Fe+Mn/g arcilla) Se añade el complejo  $[Mn_3O(COOCH_3)_6(H_2O)_3]CH_3COO$  y  $[Fe_3O(COOCH_3)_7(OH)\cdot 2H_2O]CH_3COO$ , disuelto en etanol, directamente a la suspensión de arcilla (también en etanol) en caliente y bajo reflujo del alcohol para evitar pérdidas de éste. La utilización de etanol se debe a que el complejo de manganeso (que se sintetiza en el laboratorio) es inestable en agua<sup>12</sup>.

<sup>9</sup> Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B. Microporous and Mesoporous Materials 29 (1999) 267-281

<sup>10</sup> Valverde J.L., Lucas A., Dorado F., Sun Kou M.R., Sanchez P., Asencio A., Garrido A., Romero A., Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003) 2783-2790

<sup>11</sup> Mishra, T. y Parida, K. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 121 (1997) 91-96

<sup>12</sup> Mishra, T., Parida K.M., Mohapatra P. Applied Catalysis B: Environmental 79 (2008) 279-285

Calcinación: todas las arcillas pilareadas se han calcinado en atmósfera de aire con una rampa de 2°C/min hasta 100°C donde permanece 30 minutos, posteriormente utilizando la misma rampa se calientan hasta 200°C donde permanece otros 30 minutos, y finalmente se eleva la temperatura hasta 300°C, en la que permanecen 2h.

Se realizó otro proceso de pilareamiento con Fe como catión según el procedimiento descrito por Yamanaka<sup>13</sup>, pero de estas muestras no se llegó a evaluar su actividad catalítica.

Previo al proceso de pilareamiento por cualquiera de los métodos, la arcilla utilizada se purifica para separar la fracción montmorillonítica  $\leq 2\mu\text{m}$  de otras fracciones constituidas por impurezas, usualmente feldespato, cuarzo y mica. Luego, la arcilla se concentra en un rotavapor, se seca a vacío y se muele. En este proceso óxidos amorfos de Fe o Al pueden permanecer adsorbidos por las partículas de arcilla<sup>14</sup>.

Aunque casi todos los estudios de PILCs se centran en los pilares monometálicos, en este trabajo se ha optado por preparar PILCs a partir de polioxicationes mixtos debido a que éstas tienen ventajas. Se ha demostrado que las propiedades catalíticas y térmicas pueden aumentar por el uso de agentes pilareantes mixtos<sup>15</sup> o mediante dopado con una pequeña cantidad de otros elementos<sup>2</sup>.

### Arcillas Pilareadas PILCs Dopadas con Óxidos de Fe y de Mn.

Se han utilizado distintos métodos de deposición del óxido metálico.

- Método B a partir de una arcilla pilareada y calcinada. Se añade la solución acuosa de nitrato de Fe y de Mn (6,4 % en peso de metal)
- Método AB a partir de una arcilla pilareada y calcinada. Se añade la solución concentrada de nitrato de Fe y de Mn por humedad incipiente. Impregnación simple 3,4% en peso de metal. Impregnación doble 6,8% en peso de metal
- Método A, aunque pertenece a estudios anteriores, se presenta el método porque se ha incluido en el apartado de resultados con el fin de contrastar los datos obtenidos entre los diferentes métodos de preparación. Este método se prepara a partir de una arcilla pilareada y sin calcinar. Se añade la solución acuosa de nitrato de Fe y de Mn (3,8% en peso de metal)

Calcinación: La mayor parte de las muestras preparadas por estos métodos se han calcinado en atmósfera de aire con una rampa de 2°C/min hasta 175°C, temperatura a la que se mantiene durante 5 horas y después se eleva a 350°C donde permanece 3 horas más.

<sup>13</sup>

Yamanaka, Doi, Sako, Hatori. Materials Research Bulletin 19 (1984) 161-168

<sup>14</sup>

Stul M.S; Van Leemput L; Clay Minerals 17 (1982) 209-216

<sup>15</sup>

Tomul F; Balci S; Applied Clay Science 43 (2009) 13-20

## Nanopartículas de óxidos de Fe y Mn incorporadas a Arcillas

Se han utilizado 2 métodos:

- El basado en el trabajo de Jin Jun Li<sup>16</sup> que consiste en la adición de una solución del precursor metálico en ácido acético sobre la suspensión de la arcilla sin pilarear y sin calcinar (Fig3). Se han preparado las muestras con nanopartículas de Fe y de Mn sobre MnPILC y montmorillonita delaminada (MONT)
- El denominado FeNPs-Arcilla Delam. delaminada en el que previamente se sintetizan las nanopartículas de óxido de hierro en dioctil éter y se mezclan con la arcilla previamente delaminada con HCl, filtrada, lavada y suspendida en etanol absoluto.

Calcinación: Las nanopartículas sobre arcillas se calzan del mismo modo que las arcillas pilareadas PILCs, es decir, en presencia de aire, con una rampa de 2°C/min hasta 100°C x 30min + 200°C x 30 min + 300°C x 2 horas.

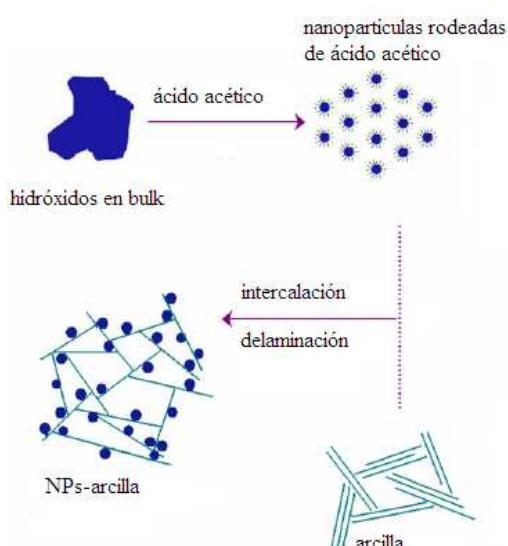


Figura 3. Método de preparación basado en el trabajo de Jin Jun Li

Se pueden encontrar los métodos de preparación de las muestras más detallados en el Anexo II

Todas las muestras han sido pelletizadas y posteriormente tamizadas a un tamaño final comprendido entre 160 y 250 µm para su caracterización físico-química y su actividad catalítica. De esta forma se evita el problema de arrastre de finos de 2 micras de partida y se minimiza la formación de canales preferenciales al aumentar la porosidad del lecho catalítico

<sup>16</sup>

Li J.J; Mu Z; Xu X.Y; Tian H; Duan M.H; Li D.L; Hao Z.P; Qiao S.Z; Lu G.Q; Microporous and Mesoporous Materials 114 (2008) 214–221

## **2.2 Nomenclatura utilizada**

Las arcillas pilareadas se han denominado: XPILC, siendo X el/los catión/cationes pilareantes.

Las arcillas dopadas con óxidos metálicos: Y/XPILC AT<sup>a</sup>, siendo

- Y el/los óxidos metálicos (agentes dopantes) depositados sobre la arcilla pilareada XPILC.
- X nuevamente el/los catión/cationes pilareantes.
- A el método de dopaje (A, B o AB)
- T<sup>a</sup>, la temperatura de calcinación en caso de que sea necesario especificarla (por tratarse de una temperatura distinta a la habitual)

Las nanopartículas se citan como ZNPs-XPILC o ZNPs-Arc. Delam.

- Z, el metal componente de las nanopartículas, (Fe o Mn, pues tan sólo se han preparado nanopartículas de óxidos de Fe o Mn en este trabajo).
- NPs significa “nanopartículas”
- XPILC vuelve a ser la arcilla pilareada con X como catión/cationes pilareantes.
- En caso de que las nanopartículas se hayan introducido en arcilla delaminada sin más en lugar de hacerlo en arcilla pilareada, el soporte pasa a denominarse Arc.Delam.

## **2.3 Técnicas de Caracterización**

### Estimación del contenido elemental de las muestras

La digestión de los óxidos metálicos se ha hecho en agua regia, en un equipo de espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer modelo 3100 del Servicio de Análisis de la Universidad de Zaragoza.

Para las muestras que contienen arcillas se ha llevado a cabo una digestión alcalina<sup>17</sup> debido a que los resultados de una digestión ácida falsean la concentración de Si.

Algunos de los análisis se han realizado en un espectómetro de emisión por plasma Jarrell Ash Irish ICP en el laboratorio de análisis de minerales C.H. Plenge Cia S.A en Lima, Perú. También se ha utilizado el ICP-OES de Horiba modelo JobinYvon 2000 Ultrace del servicio de análisis del Instituto de Carboquímica, en Zaragoza.

### Medidas de área superficial

La técnica que se ha utilizado para la determinación de la superficie específica se basa en la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (conocida como superficie B.E.T., S<sub>BET</sub>) así como en el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizado en los materiales mesoporosos y el t-plot para microporosos.

Se han utilizado dos equipos MicroMeretics: Tristar 3000 y ASAP 2020, respectivamente. Este último es capaz de trabajar a presiones relativas muy bajas para el

---

<sup>17</sup> Page A.L., Miller R.H., Keeny D.R.; Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties. (1982)

estudio detallado de micro y mesoporosidad. La desgasificación se ha llevado a cabo a 250°C durante 12 horas.

### Difracción de Rayos X

Algunas de las muestras estudiadas se han sometido al método de preparación de agregado orientado para aumentar la resolución de la medida en la zona de bajo ángulo. Este método consiste en la suspensión de la arcilla en agua, deposición de una capa de suspensión uniforme sobre un portaobjetos y posterior evaporación lenta del agua. La difracción de rayos X se lleva a cabo directamente sobre el portaobjetos.

Los espectros de difracción se han obtenido en un difractómetro con un generador de rayos X de ánodo rotatorio con unidad de bajo voltaje RU 300, provisto de un goniómetro de la marca Rygaku/Max System. Se ha utilizado un monocromador de grafito, a fin de seleccionar la radiación CuK $\alpha$  del ánodo de cobre ( $\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ), y se ha trabajado con un ángulo de barrido ( $2\theta$ ) entre 5-100° y 2-40° para ángulos bajos, a una velocidad de 0,04 °/s.

### **2.4 Experimentos de Actividad Catalítica**

Los experimentos de actividad catalítica se llevan a cabo en un reactor de lecho fijo compuesto de 2/3 de cuarzo molido inerte para mejorar la dispersión de calor y 1/3 de la muestra de catalizador. El reactor se introduce en un horno eléctrico tubular. Además, todas las tuberías de la instalación se encuentran calorifugadas para evitar condensación de vapores orgánicos en el sistema.

El gas de salida del reactor se analiza mediante un cromatógrafo de gases 5890 HP equipado con detector FID y columna Carboxen 1000 60/80. Para poder medir la cantidad de CO y CO<sub>2</sub> en la corriente de gas producto, se hace pasar dicha corriente por un metanador antes de que pase por el detector. El metanador es un reactor de cuarzo de lecho fijo con catalizador de Ni (Raney)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que permite gracias a una alimentación continua de H<sub>2</sub> gas y a una temperatura de operación de 500°C transformar el CO y CO<sub>2</sub> de la corriente gaseosa de interés en CH<sub>4</sub> y de ese modo poder ser detectados por el detector FID del cromatógrafo.

Las condiciones de referencia en la combustión catalítica en el reactor de lecho fijo son las siguientes: 100 cm<sup>3</sup> STD/min de flujo de gas compuesto por aire y 2.000 ppm de hexano. La velocidad espacial másica referida a la masa de catalizador (sin considerar el cuarzo) es de 80 h<sup>-1</sup>, lo que equivale a utilizar 100 mg de material activo.

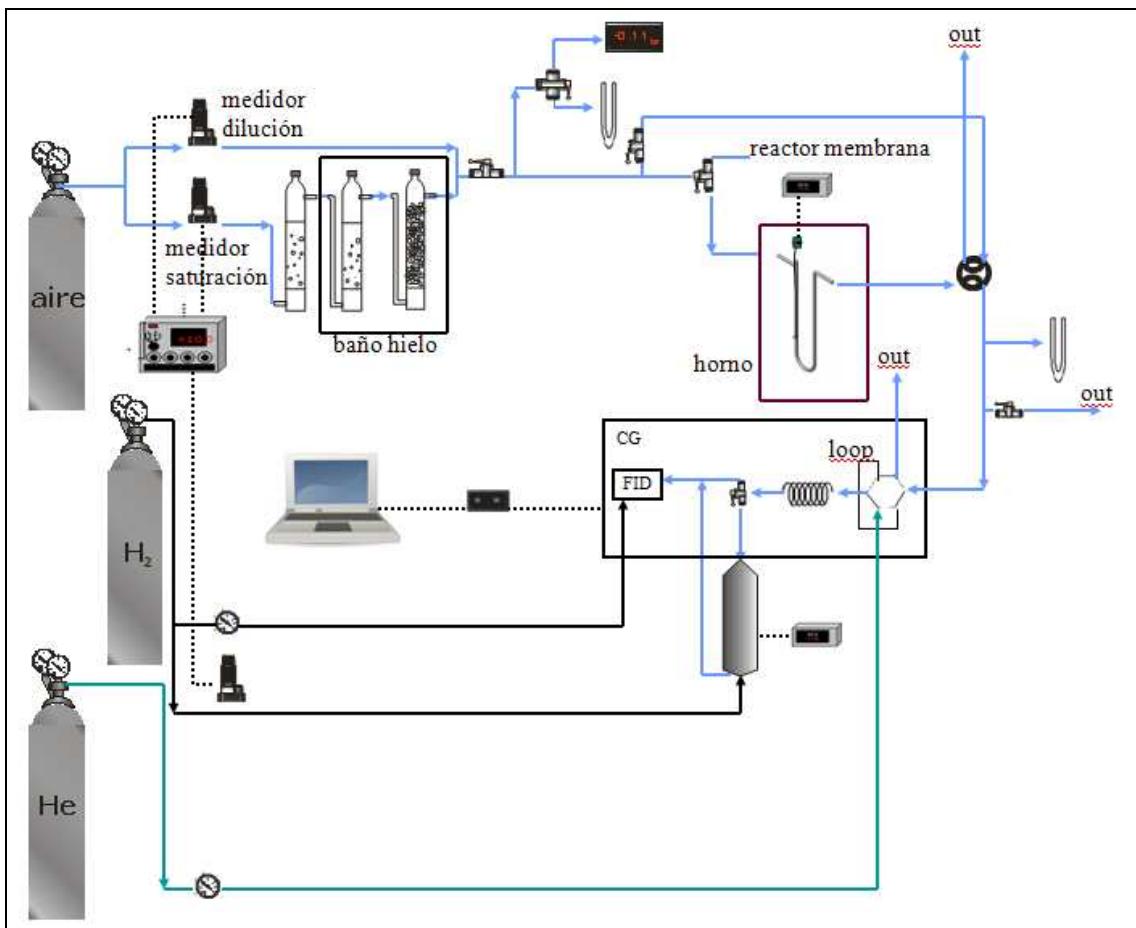


Figura 4. Esquema de la planta experimental de combustión catalítica de COVs

Durante la mayor parte del trabajo, se consigue una concentración estable de n-hexano gracias a un sistema de saturación de aire con hexano a 0°C y su mezcla en proporciones controladas con otra corriente de aire puro para obtener finalmente las 2.000 ppm deseadas. En la última parte del trabajo este sistema se sustituye por una botella de gas patrón de 2.000 ppm de n-hexano en aire.

Los ensayos comienzan a una temperatura de 100°C, medida con un termopar en el interior del lecho de catalizador, en la que en ningún caso se produce la reacción y posteriormente se incrementa progresivamente la temperatura hasta obtener la conversión total del COV de partida o hasta 500°C (temperatura máxima de operación del horno).

Para estudiar la posible pérdida de actividad del catalizador, , tras realizar esta primera curva de light-off se deja el reactor a 100°C hasta el día siguiente en el que se realiza una nueva curva de autoencendido. Se calcula la temperatura de light-off (50% de conversión) de este segundo experimento y se mantiene a dicha temperatura hasta el día siguiente. Tras este tiempo se suele observar un efecto más notable de la temperatura sobre la conversión.

## **Capítulo 3**

### **Caracterización**

Se ha estudiado el contenido elemental, el área superficial y la difracción de rayos X de diferentes muestras con las condiciones especificadas en el capítulo 2.

Estos estudios ayudan a establecer una conexión entre las muestras sintetizadas y su actividad catalítica expuesta en el capítulo siguiente.

#### ***3.1 Análisis elemental***

Se han sintetizado diversas muestras con el fin de preparar arcillas bien pilareadas y/o de dispersar óxidos metálicos en el interior de las arcillas de forma controlada para que se establezca el mayor contacto posible entre los centros activos y las moléculas de reactivo (COV) durante la reacción de oxidación.

Puesto que los diferentes métodos de preparación introducen diversos reactivos, se pretende analizar si todos ellos se introducen de igual modo en la muestra o si hay preferencias por algunos de ellos sobre otros.

En la tabla 1 se presenta el análisis por ICP de diferentes muestras estudiadas. Se especifican 3 columnas para el contenido de cada elemento estudiado en cada análisis: la fracción de ese elemento en la montmorillonita de partida (mont); la fracción en la muestra determinada por la técnica ICP (ICP) y el contenido nominal que debería tener la muestra si se hubiese incorporado todo el metal que se añade en la preparación (nominal).

En las arcillas AlPILC, una pequeña incorporación de Al es suficiente para pilar la muestra aumentando la superficie específica de  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  de la bentonita de partida (arcilla tipo montmorillonita) a  $178 \text{ m}^2/\text{g}$ . A la muestra tan sólo se incorporan  $4 \text{ mg/g}$  muestra final, por lo que el pilaramiento es muy efectivo, el Al se debe encontrar muy disperso, sin aglomeraciones, para lograr ese aumento del área superficial.

En el caso de las arcillas TiPILC no ocurre lo mismo, se incorporan  $150\text{mg}$  de Ti/ g muestra para pasar de  $42\text{m}^2/\text{g}$  a  $205\text{m}^2/\text{g}$ . Se consume mucho más Ti en el pilaramiento

pero esto a su vez permite que se formen unos clusters mayores obteniéndose tan solo superficie mesoporosa, mientras que el Al contiene un 68% de microporosa. Por esto el TiPILC resulta más interesante a la hora de dopar con óxidos metálicos, pues si éstos se colocan en los mesoporos, todos pueden entrar en contacto con las moléculas de COV aumentando el contacto catalizador-reactivo (se aprovecha mejor todo el catalizador).

La arcilla tiene más afinidad por el Fe que por el Al, como se puede comprobar en las altas incorporaciones de Fe en el pilaramiento FePILC, quedando la muestra con un contenido en Fe del 42% y formando una estructura completamente mesoporosa ( $196\text{ m}^2/\text{g}$ ) con un espaciado entre láminas anormalmente grande (4,31nm, dato obtenido a partir del d001 obtenido por XRD en esa muestra y la ley de Bragg). Esto nos permite postular que en el caso del AlFePILC, se forma un verdadero hidroxicación mixto, o que al menos hay una interacción del Al con el Fe que permite incorporar más cantidad de Al (en torno a un 2%) que en AlPILC (en torno a 0,4%) y una cantidad de Fe similar a la de Al (entorno a 2,5 %) a diferencia del incorporado en FePILC (40%).

Tabla 1 Análisis ICP de muestras preparadas

	Al (%)			Fe (%)			Mn (%)			Si (%)			Ti (%)		
% peso	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal
FeMn/APII.C_A	7,41	7,82	20,82	0,67	7,91	2,36	0,01	0,96	2,36	-	23,88	-	-	-	0,02
FeMn/APII.C_B	7,41	8,47	20,28	0,67	4,92	3,59	0,01	0,52	3,09	29,26	26,13	23,27	0,03	0,08	0,02
FeMn/TIPII.C_A	7,41	-	4,21	0,67	7,07	1,64	0,01	5,6	1,84	-	-	16,44	0,03	15,16	40,24
FeMn/TIPII.C_B	7,41	4,2	4,05	0,67	4,04	2,47	0,01	2,91	3,06	29,26	15,93	16,02	0,03	14,08	39,21
Fe/APII.C	7,41	-	20,92	1,88	5,39	3,71	0,01	-	0,01	29,26	-	23,99	0,03	-	0,02
Fe/TIPII.C	7,41	-	4,18	1,88	5,05	3,53	0,01	-	0,01	29,26	-	16,51	0,03	-	40,43
Mn/APII.C	7,41	-	20,93	1,88	-	0,55	0,01	3,72	3,12	29,26	-	24,01	0,03	-	0,02
Mn/TIPII.C	7,41	-	4,18	1,88	-	0,38	0,01	4,55	3,11	29,26	-	16,52	0,03	-	40,45

	Al (%)			Fe (%)			Mn (%)			Si (%)					
% peso	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal	mont	ICP	nominal
FePILC	7,41	8,01	1,7	1,88	42,05	77,17	0,01	-	0	29,26	40,68	6,72	-	-	-
AlFePILC	7,41	9,14	14,94	0,67	3,17	2,51	0,01	-	0,009	29,26	26,28	26,28	-	-	-
FeMnPILC	7,41	6,42	5,8	0,67	11,87	11,48	0,01	0,44	10,77	29,26	14,45	22,91	-	-	-
MnPILC	7,41	7,81	5,81	0,67	-	0,53	0,01	3,7	21,56	29,26	22,12	22,95	-	-	-
FeNPs-Arc.Dela	7,41	12,84	6,06	1,88	9,45	18,81	0,01	-	0,01	29,26	66,6	23,92	-	-	-
FeNPs-Arc.Dela	7,41	7,42	6,06	0,67	12,08	0,19	0,01	-	0,008	29,26	22,04	23,94	-	-	-

En los 3 casos (AlPILC, FePILC y AlFePILC) el método de preparación de la solución pilarante es similar, siendo el AlPILC el único caso en el que se ha identificado completamente el hidroxicatión formado en el proceso, llamado ion Keggin<sup>18</sup>  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$

El MnPILC incorpora un 3,7% de Mn, esto no hace aumentar mucho el área superficial, tan sólo  $15m^2/g$  con respecto a la montmorillonita de partida con una contribución microporosa del 17%. A diferencia de los casos anteriores, en este proceso se forma un complejo pilareante ácido, por lo que puede producirse la delaminación de la arcilla en la que se produce un desorden de las láminas, disminuyendo su área superficial y apareciendo zonas con macroporosidad .

El complejo FeMnPILC, preparado de la misma forma que el MnPILC incorpora mucho más Fe que Mn. Esto ya fue observado por Mishra y Parida<sup>7</sup> que aseguran que existe una mayor afinidad de la arcilla por el complejo de acetato de Fe(III) trinuclear. Pero en este trabajo, a diferencia de lo obtenido por estos autores este efecto es mucho más acusado obteniéndose una muestra con 11,87% de Fe, 0,44% de Mn añadiéndo 5 mmol de metales/g de muestra, mientras que Mishra y Parida consiguen 7,75% de Fe y 4,08% de Mn cuando añaden 20 mmol de metales/g arcilla. Esta mayor contribución del Fe permite obtener una superficie específica de  $90,3m^2/g$  con tan sólo un 0,5% de microporosidad.

Con el método A se obtiene una incorporación preferencial del Fe mientras que en el caso del Mn no es tan claro el efecto del método como del soporte. El Mn se incorpora preferencialmente sobre TiPIILC, más concretamente sobre TiPILC preparado por el método A.

### **3.2 Área superficial y Difracción de Rayos X**

Si bien en el análisis de los resultados de contenidos elementales de las muestras ya se han comentado los resultados de área superficial, en este apartado se pasa a exponer en forma de tabla todos los datos de área superficial de las muestras estudiadas. En la tabla 2 se resumen los resultados de área superficial (BET), microporosidad y superficie externa además del espaciado de las láminas ( $d_{001}$ ) obtenido a partir del ángulo 2 theta del primer pico del espectro de difracción de rayos X de cada muestra.

El espaciado de las láminas o espaciado basal ( $d_{001}$ ) y en general cualquier distancia entre planos se obtiene a partir del ángulo  $2\Theta$  y la ley de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta)$$

n = índice de refracción del medio

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre los planos de la red cristalina

$\Theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

<sup>18</sup>

Johansson G, Acta Chemica Scandinavica. 14 (1992) 11

Para una mejor cuantificación del valor del primer pico de los espectros, se han preparado gran parte de las muestras por el método de “agregado orientado” especificado en el capítulo 2. De forma visual en la figura 5 se ve la ampliación obtenida del primer pico, referente al espaciado basal, sin que esto interfiera en el resto de las líneas de difracción típicas del mineral.

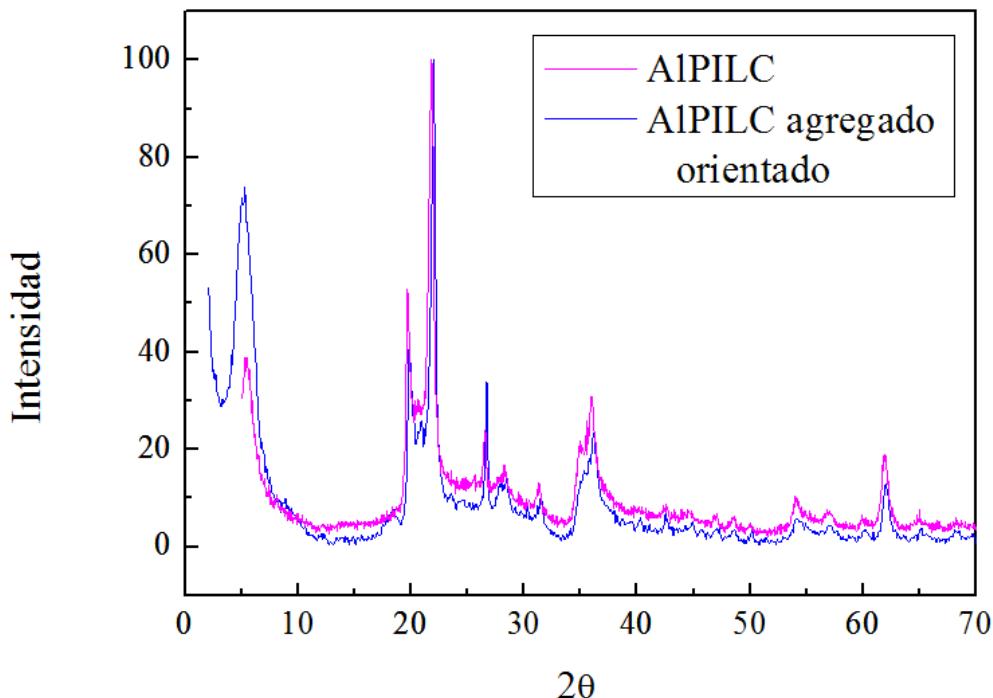


Figura 5. Efecto del la preparación de las muestras por “agregado orientado” en la difracción de rayos X.

Tabla 2. Análisis área superficial de arcillas pilareadas

	BET (m <sup>2</sup> /g)	S externa (m <sup>2</sup> /g)	S microporo (m <sup>2</sup> /g)	2 theta (°)	d <sub>001</sub> (nm)
Bentonita	42,1	33,9	8,2	9,2	0,96
AlPILC	178,5	56,3	122,1	5,47	1,61
TiPILC	205,4	205,3	0,0	5,48	1,61
FePILC	195,8	195,8	0,0	2,02	4,37
MnPILC*	58,6	48,4	10,2	8,80	1,00
FeMnPILC*	90,3	89,7	0,6	6,12	1,44
AlFePILC	93,5	49,0	44,5	6,02	1,47

\*Proceso de pilareamiento se lleva a cabo en medio ácido

Tabla 3 Análisis área superficial de óxidos metálicos sobre arcillas pilareadas

	BET (m <sup>2</sup> /g)	S externa (m <sup>2</sup> /g)	S microporo (m <sup>2</sup> /g)
AlPILC	178,5	56,3	122,1
Fe/AlPILC <sub>B</sub> 170+350	96,9	66,0	31,0
Mn/AlPILC <sub>B</sub> 170+350	87,1	49,7	37,4
TiPILC	205,4	205,3	0,0
FeMn/TiPILC <sub>B</sub> , 170+350	175,9	175,9	0,0
FeMn/TiPLC <sub>ABimpreg simple</sub>	210,6	210,6	0,0
FeMn/TiPLC <sub>ABimpreg doble</sub>	185,9	185,9	0,0

Tabla 4 Análisis área superficial de nanopartículas de óxidos metálicos sobre arcillas pilareadas

	BET (m <sup>2</sup> /g)	S externa (m <sup>2</sup> /g)	S microporo (m <sup>2</sup> /g)
MnPILC*	58,6	48,4	10,2
MnNPs/MnPILC*	95,0	78,0	16,9
FeMNPs/MnPILC*	105,6	89,6	16,1
Bentonita de partida	42,1	33,9	8,2
FeNPs-MONT sin calci*	80,8	62,9	17,8
MnNPs-MONT sin calci*	64,0	55,7	8,2

\*Proceso de pilareamiento llevado a cabo en medio ácido

Con los pilares simples de Al, Ti y Fe se consiguen áreas superficiales de 180-200m<sup>2</sup>/g si bien los de Ti y Fe no tienen contribución microporosa. Los pilares mixtos FeMn y AlFe PILC consiguen áreas de valor similar a pesar de prepararse por métodos distintos aunque el pilar AlFe tiene la mitad de su superficie microporosa mientras que en el FeMn no hay microporosidad. Esto incita a pensar que en el caso del AlFePILC se trata de un óxido mixto, en cierto modo se comporta como el AlPILC, con importante área superficial microporosa. Mientras que el caso de FeMnPILC, se acerca más a la forma del FePILC en consonancia con el análisis elemental (relación mísica Fe/Mn = 26) es decir con superficie microporosa casi despreciable debido a que el pilareamiento tiene lugar en medio ácido.

Resalta el caso de las nanopartículas depositadas en MnPILC pues el área de este material es mucho mayor al del MnPILC tal cual (58,6m<sup>2</sup>/g), esto se puede explicar por el hecho de que al poner en contacto nanopartículas y arcilla, el medio es ácido y aunque el MnPILC también se sintetice en medio ácido, una presencia prolongada de la arcilla en este medio puede dar lugar la delaminación de las capas que quedasen todavía orientadas cara-cara (face to face) para que queden con una nueva orientación borde-cara o borde-borde y provocando por tanto un aumento en el volumen poroso de la arcilla de soporte, en este caso MnPILC.

Este mismo razonamiento sirve también para el caso de las nanopartículas soportadas sobre la bentonita natural, ya que esta arcilla soporte previamente a la impregnación con nanopartículas es delaminada en medio ácido.. Es por esto por lo que aumenta su área superficial cuando se compara con la bentonita de partida.

En general, para el sistema metálico mixto FeAl, la ruta de preparación utilizada, ya sea pilareando la arcilla con los dos oxícationes, ya sea dopando con precursor de hierro la arcilla pilareada AlPILC, no modifica sustancialmente la superficie BET del material resultante. Para el sistema FeMn, se observa un incremento notable de la superficie BET (se duplica) cuando el óxido mixto se incorpora sobre la arcilla pilareada con Ti debido al espaciado interlaminar mesoporoso introducido por el catión  $Ti^{4+}$ .

En cuanto al análisis por rayos X, según Vaccari<sup>4</sup>, las montmorillonitas que tienen un tamaño relativamente grande, dan lugar a arcillas pilareadas bien organizadas con un espaciado típico de 1,8 nm debido a su laminación preferencial face-to-face. Si bien según Sun Kou<sup>19</sup> el espaciado basal de una arcilla modificada por tratamiento termoácido (delaminada) puede llegar hasta 1,6 nm y el de una arcilla pilareada, dependiendo del tipo de arcilla y de catión que conforma el pilar puede llegar a los 2,0 nm.

El espaciado basal encontrado en el espectro de rayos X del MnPILC corrobora lo encontrado por BET, con un espaciado cercano al de la arcilla de partida. En el resto de las arcillas pilareadas se logra aumentar el espaciado de las láminas en al menos un 50% con respecto al de la montmorillonita de partida. Llama la atención el encontrado para el caso de FePILC, de 4,37nm que ha sido preparado con una altísima adición de Fe.

En el caso de los óxidos mixtos Fe-Mn Mishra y Parida<sup>7</sup>, encontraron 1,65nm de espaciado basal en sus materiales, siendo mayor que el de la muestra preparada en este trabajo (1,44nm).

A continuación se presentan unas de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> más representativas con las que se ha trabajado.

---

<sup>19</sup> Sun Kou, M.R; Sociedad Química del Perú 74, 1 (2008) 3-19 .

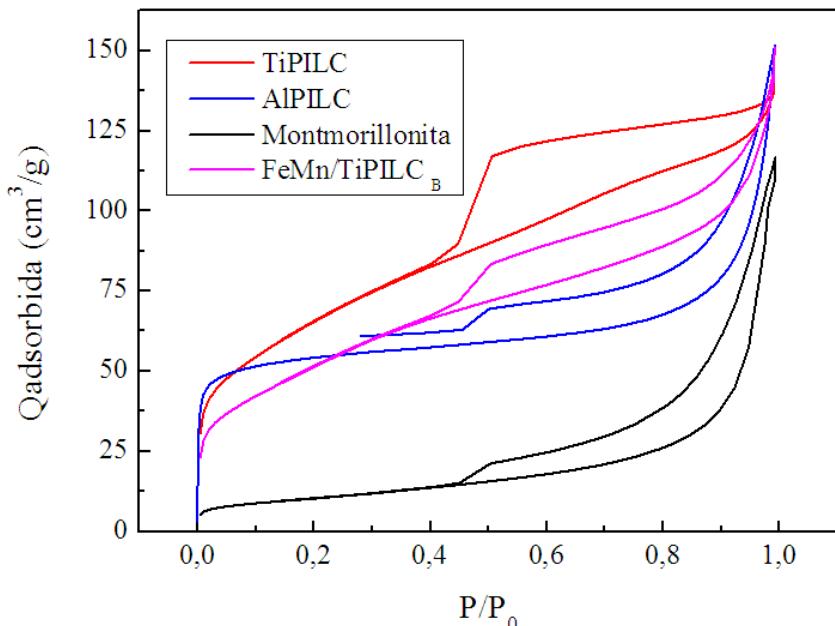


Figura 6. Isotermas de adsorción de la arcilla de partida y de la arcilla de partida (montmorillonita), arcilla pilareada con Al y Ti y FeMn/TiPILC por el método B.

El aumento en la cantidad de  $N_2$  adsorbida en las muestras tratadas con respecto a la montmorillonita de partida es irrefutable. Además se presenta una arcilla con alta contribución microporosa (AlPILC) que muestra una isoterma tipo I según la clasificación de la IUPAC, pero con una isoterma que aumenta ligeramente con pendiente positiva al aumentar la presión, debido a su contribución mesoporosa. El caso de la TiPILC es una isoterma tipo IV (clasificación IUPAC) con una elevada pendiente de la línea al aumentar la presión. Cuando se introduce en esta arcilla material en forma de óxido metálico, muestra  $FeMn/TiPILC_B$ , la adsorción disminuye pues parte del volumen de poro está ocupado por este sólido (en la gráfica se observa un desplazamiento hacia abajo de la isoterma completa).

Las isotermas de las arcillas se idealizan como el caso de placas paralelas, en el que el llenado de las placas es debido a la formación de multicapas mientras que el vaciado se da por evaporación capilar, formando ese típico lazo de histéresis<sup>20</sup>.

Hay que tener en cuenta además que según Vaccari<sup>4</sup> el área superficial, determinada por adsorción de  $N_2$ , decrece con el incremento de tamaño de partícula, haciendo visible sólo el área superficial externa, sin permitir que el  $N_2$  entre dentro del espacio interlaminal de las capas de la arcilla.

Un estudio de diferentes áreas superficiales determinadas como función del procedimiento de secado y sobretodo del tipo de cationes intercambiables concluye que el número de láminas por agregado y el índice de aglomeración de los agregados en el polvo son dependientes del tipo de catión y del procedimiento de secado. La superficie total puede ser medida utilizando moléculas prueba polares de tamaño conocido que penetren en el espacio interlaminal para formar tanto monocapas como dobles capas. Sin embargo, la densidad de

<sup>20</sup> López R; Capítulos 3 “Adsorción en Sólidos Mesoporosos” tesis, Universidad Nacioal San Luis, Argentina

empaquetamiento de estas moléculas van a depender de la densidad de carga de las arcillas y por lo tanto, el área superficial cubierta por una molécula va a variar de arcilla a arcilla.

Por lo tanto, para poder comparar entre muestras todas han sido tamizadas 160-250  $\mu\text{m}$  y todos los estudios de área superficial se han llevado a cabo con N<sub>2</sub> gas según se especifica en el capítulo 2.





## Capítulo 4.

### Resultados Actividad Catalítica

#### 4.1 Actividad Catalítica de Arcillas PILCs con Pilares Simples

A continuación se presentan las curvas light-off (conversión vs temperatura, Anexo I) obtenidas para cada uno de los catalizadores ensayados en la planta experimental de combustión catalítica de COVs en fase gas.

La gráfica de actividad catalítica obtenida a condiciones de referencia para las arcillas PILCs con pilares simples queda del siguiente modo:

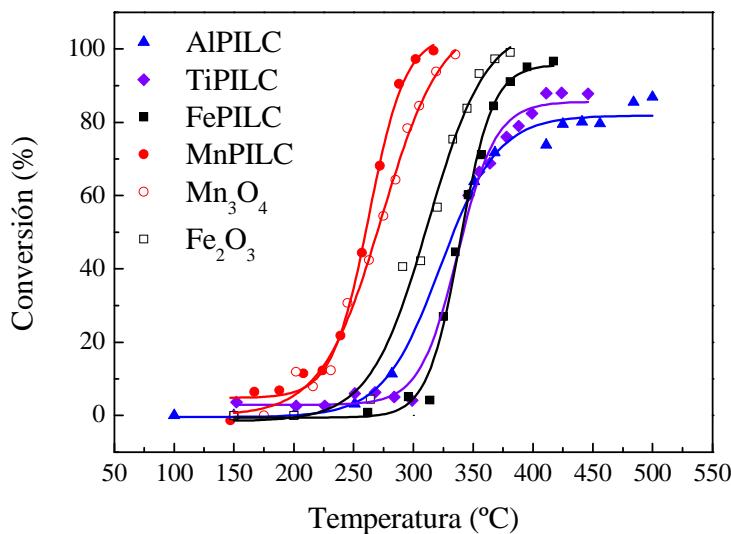


Figura 7. Actividad de arcillas pilareadas vs óxidos metálicos simples de Fe y de Mn a condiciones de referencia.

En la figura 7 destaca la actividad del MnPILC respecto a la del resto de arcillas pilareadas testadas a pesar de su bajo contenido en Mn siendo incluso mejor que la del óxido de Mn preparado según el método de Kolk ( $42.6\text{m}^2/\text{g}$ ). Este hecho significa por

un lado que somos capaces de obtener la misma actividad catalítica utilizando un contenido metálico mucho menor y por tanto un ahorro en metal. El MnPILC también tiene un área superficial muy baja ( $58,6\text{m}^2/\text{g}$ ) debido a que en el proceso de pilareamiento se produce la acidificación y delaminación de la arcilla.

El FePILC ( $196\text{m}^2/\text{g}$ ) no consigue mejorar la actividad del óxido de hierro puro ( $33\text{m}^2/\text{g}$ ) y dista mucho de la del MnPILC a pesar de observarse pendientes de las curvas muy similares, pues la primera contiene un 40% de hierro mientras que la segunda un 3,7% de manganeso. Si bien es cierto que ya se observó en trabajos anteriores<sup>21</sup> que el óxido de manganeso preparado por el método de Kolk puro es más activo que el óxido de hierro Kolk puro.

Al realizarse otro experimento con 160 mg de FePILC, para que en el reactor hubiese la misma cantidad de metal que en el caso de colocar 100 mg de óxido de hierro puro, se comprobó que se obtiene la misma actividad indicando que el el pilareamiento no es efectivo. Se forman pilares, pues se consigue un área BET de  $196\text{m}^2/\text{g}$ , pero es probable que las partículas de óxido de hierro se aglomeren e incluso que parte del metal quede por fuera de los poros, ya que la cantidad de Fe añadida es muy elevada.

Cabe destacar que para los casos AlPILC y TiPILC no se llega a la conversión total por mucho que se aumente la temperatura. Además en la zona light-off los balances de carbono no entraban dentro de los límites admisibles (+/-5%) como consecuencia de la presencia de productos intermedios de la reacción, cuyas señales podían observarse en el cromatógrafo. Este tipo de curvas son típicas de procesos controlados por etapas difusionales (Anexo I.3)

---

<sup>21</sup> Gómez G, Proyecto Fin de Carrera CPS, Universidad de Zaragoza, 2007

## 4.2 Actividad catalítica de Arcillas PILCs con Pilares Mixtos

En este trabajo se ha preparado un pilar mixto de Al-Fe en el que el Al proporciona estabilidad térmica con el espacio interlaminar deseado mientras que los sitios activos resultan del Fe. Las propiedades ácidas y estructurales del AlPILC se mejoran con el uso de Fe como segundo metal<sup>22</sup> (Figura 8.a). Al ensayar el AlFePILC se observa que aunque se obtiene una mejora de la actividad con respecto al AlPILC no se consigue superar el 80-85% de conversión debido a que la alimentación de vapores de n-hexano (obtenida a partir de saturación-dilución) no era estable en el tiempo  $t^4$ . Los cambios en la pendiente de la curva de light-off en las muestras AlPILC y FePILC están en consonancia con una energía de activación aparente de aproximadamente la mitad de la energía de activación cinética debido a un fuerte control de la etapa de difusión del contaminante orgánico en el espacio interlaminar del AlPILC.

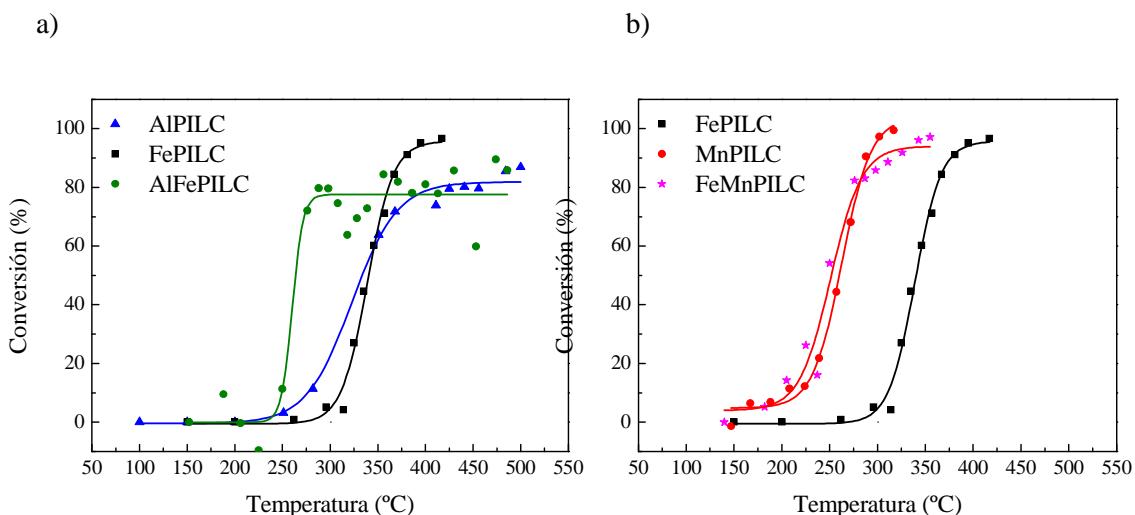


Figura 8. a) Actividad de arcilla con pilar mixto AlFe vs pilar simple de Fe y pilar simple de Al. b) Actividad de pilar mixto de FeMn vs pilar simple de Mn y pilar simple de Fe

La síntesis de la segunda arcilla con pilar mixto, la de FeMn se basa en la síntesis del óxido mixto por el método de Kolk de trabajos anteriores, ya que resultó ser más activa que la de los óxidos puros poniendo de manifiesto que realmente se produce una interacción Fe-Mn, no una mera mezcla física. Se observa que también es muy activo pero para alcanzar la conversión total, necesita una temperatura superior a la del MnPILC.

Inicialmente, el comportamiento observado en AlFePILC y de AlPILC a elevadas temperaturas para las que no se consigue conversión total se asoció a la presencia de microporosidad que dificultaba la etapa de difusión interna. Pero al observar la misma tendencia en las muestras mesoporosas de TiPILC; puede ser atribuido a la pobre interconexión entre los espacios interlaminares generados.

<sup>22</sup>

Tomul F; Balci S. Applied Clay Science 43 (2009) 13-20

#### 4.3 Actividad Catalítica de Arcillas PILCs Dopadas

Este estudio se ha centrado en el método B en el que se parte de una arcilla calcinada y por tanto se supone más estable y en un método basado en la humedad incipiente (AB). El método B aunque no es una mejora significativa de la actividad con respecto a otros métodos estudiados con anterioridad, sí cuenta con una mayor relación superficie mesoporosa/superficie microporosa de las muestras.

Definitivamente aquí se puede ver que no se está aprovechando la alta superficie interna de la arcilla para depositar el óxido metálico, pues colocando la misma cantidad de óxido mixto (Fe-Mn) mezclado con cuarzo (completamente inerte) el ensayo de actividad prácticamente coincide con el del mismo óxido soportado en TiPILC (altamente mesoporoso).

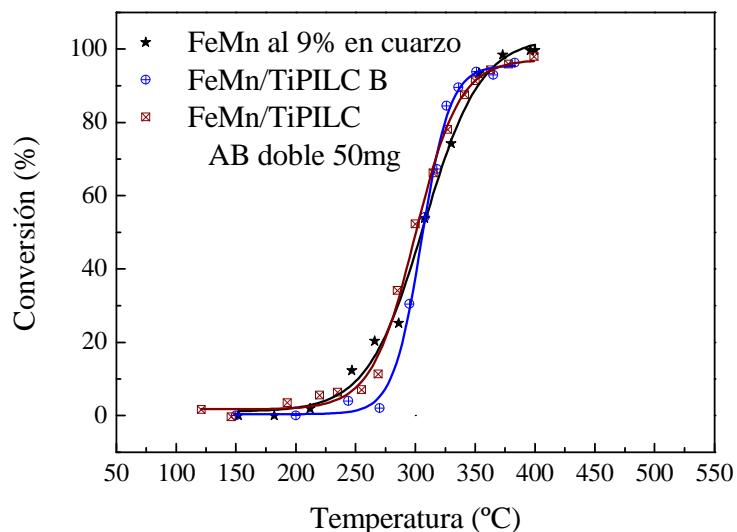


Figura 9. Métodos de dopaje B y AB con óxido mixto FeMn sobre TiPILC vs óxido mixto sobre cuarzo (inerte)

El expto FeMn/TiPILC AB doble impregnación se llevó a cabo con 50mg de catalizador para realizar la comparación a igualdad de contenido metálico en el y sigue sin producirse una mejoría de la actividad con respecto al catalizador másico sin soportar (FeMn al 9% en cuarzo). Lo que indica que el óxido metálico se está dispersando en el área superficial externa de la arcilla, sin llegar a observarse el efecto de la mesoporosidad del soporte pilareado.

#### 4.4 Actividad Catalítica de Arcillas con Nanopartículas de Óxidos Metálicos

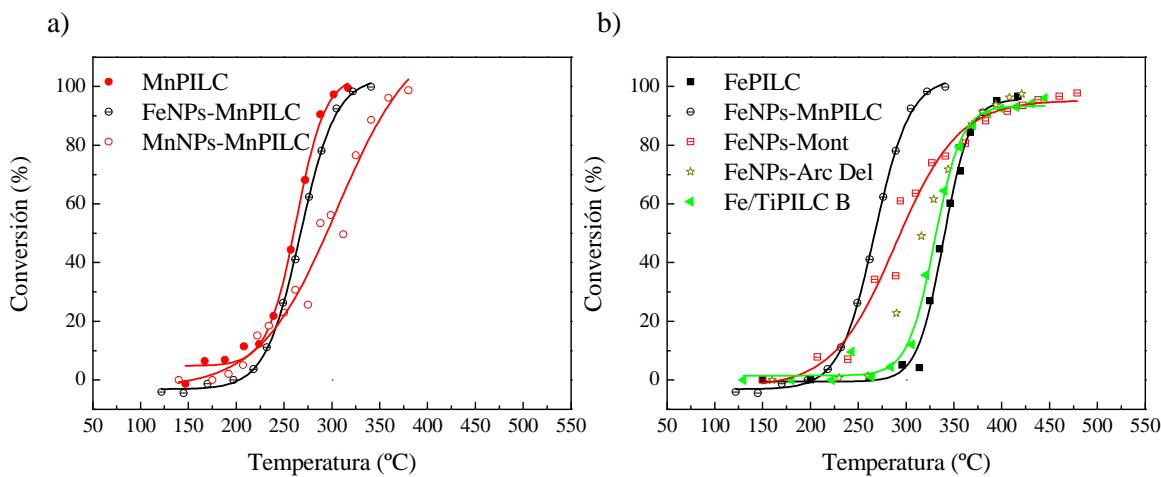


Figura 8 a) Actividad de nanopartículas sobre MnPILC; b) Actividad de los distintos sistemas estudiados basados en óxido de Fe.

En la primera gráfica se observa cómo la actividad de la arcilla MnPILCs se mantiene o incluso disminuye con la incorporación de las partículas de óxidos de hierro y manganeso debido a una posible obstrucción del espacio interlaminar de la PILC. Sin embargo, las preparadas sobre la bentonita (que se delamina en las condiciones de síntesis) se observa un aumento de la actividad con respecto al soporte (no mostrado en la figura) aunque sea necesario elevar la temperatura a 400°C para conseguir conversión total. Con la muestra FeNPs-ArcDelam no se consigue mejorar la temperatura de conversión total con respecto a la muestra de las nanopartículas de hierro sobre montmorillonita preparada según la receta de Jin Jun Li<sup>16</sup> a pesar de las mayores cargas metálicas estimadas por ICP (12,08% vs. 9,45%wt de Fe). En cualquier caso, las nanopartículas, inicialmente preparadas para mejorar la deposición del óxido metálico asegurando la naturaleza de la fase activa, no han permitido disminuir sustancialmente las temperaturas de autoencendido con respecto a la muestra Fe/TiPILC B. Por esto ha sido necesario realizar una caracterización completa de las nanopartículas de óxido de hierro para poder explicar los resultados obtenidos tras su incorporación en las arcillas.

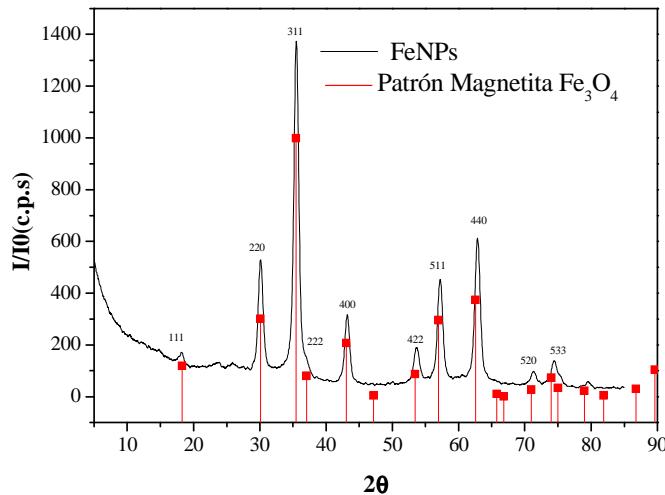


Figura 9: Difracción de Rayos X de las nanopartículas de hierro antes de incorporarlas a la arcilla delaminada

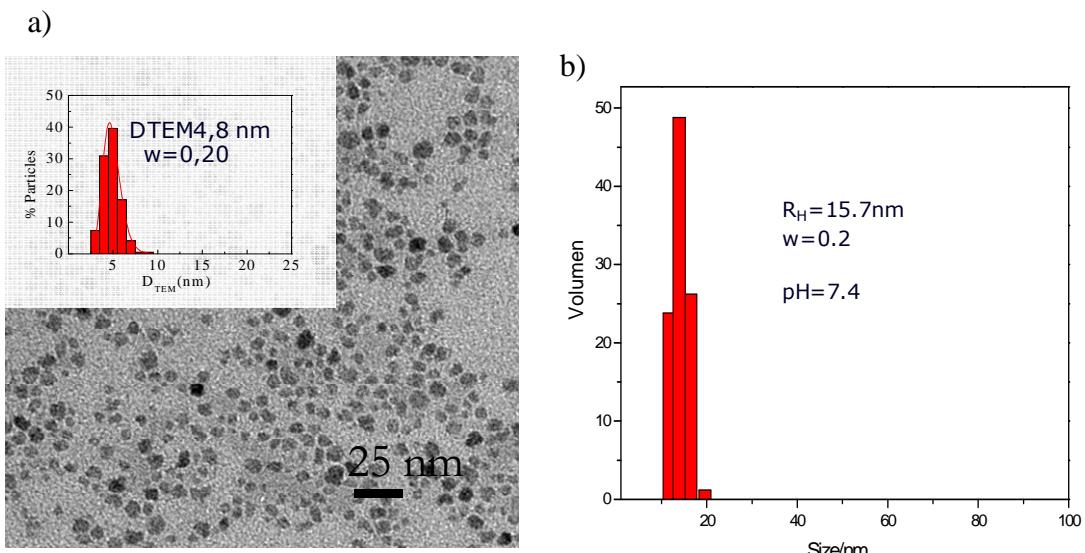


Figura 10. Estudio del tamaño de partícula por a) TEM y b) radio hidrodinámico

La caracterización de las partículas de hierro previa su incorporación a la arcilla delaminada permite por un lado corroborar que se trata de óxido de hierro gracias a su análisis de rayos X (Fig 9) y por otro determinar por microscopio electrónico de transmisión (TEM) un tamaño medio de partícula de 4,8 nm y un tamaño hidrodinámico centrado en 15,7nm, medido por difracción de luz dinámica (Fig 10b).

En base al radio hidrodinámico es posible que espaciado interlaminar que se genera durante el tratamiento termoácido con HCl no sea lo suficientemente amplio para alojar en su interior estas nanopartículas, lo que ayudaría a explicar el comportamiento catalítico observado.

Se exponen a continuación en forma de tabla las temperaturas de light-off y de 95% de conversión para los distintos materiales estudiados. En la tercera fila de cada tabla se presenta el valor de conversión a una temperatura fija de 300°C para establecer otro método de comparación de catalizadores en la reacción de combustión de n-hexano en reactor de lecho fijo

En algunos casos ha resultado de interés modificar la temperatura de calcinación o la cantidad de catalizador para poder establecer comparaciones. En esos casos se especifica el dato de interés al lado del nombre de la muestra.

Tabla 5 Actividad de óxidos metálicos

	Fe 350	Mn 350	FeMn <sub>350</sub>	FeMn 170 + 350
T <sup>a</sup> <sub>50%</sub> (°C)	310	270	235	219
T <sup>a</sup> <sub>95%</sub> (°C)	364	323	296	281
X <sub>300°C</sub>	45%	70%	100%	100%

Tabla 6 Actividad de arcillas pilareadas

	AlPILC	TiPILC	FePILC	FePILC 160mg	MnPILC	AlFePILC	FeMnPILC
T <sup>a</sup> <sub>50%</sub> (°C)	333	342	320	315	260	268	250
T <sup>a</sup> <sub>95%</sub> (°C)	-----	-----	371	364	298	-----	336
X <sub>300°C</sub>	22	11	16	29	97	74	87

Tabla 7 Actividad de métodos de dopaje

	FeMn 9% Cuarzo	FeMn/ <sub>TiPILC</sub> Mét.B	FeMn/ <sub>TiPILC</sub> Mét.AB <sub>100 mg</sub>	FeMn/ <sub>TiPILC</sub> Mét.AB <sub>50 mg</sub>	Mn/ <sub>TiPILC</sub> Mét.B	Fe/ <sub>TiPILC</sub>
T <sup>a</sup> <sub>50%</sub> (°C)	306	306	258	229	270	331
T <sup>a</sup> <sub>95%</sub> (°C)	365	365	332	368	334	439
X <sub>300°C</sub>	45	38	83	50	83	10

Tabla 8: Actividad de nanopartículas

	MnNPs- MnPILC	MnNPs- MONT	FeNPs- MnPILC	FeNPs- MONT	FeNPs- MONT <sub>41,8 mg</sub>	FeNPs-Arc Delam
T <sup>a</sup> <sub>50%</sub> (°C)	260	291	267	292	345	317
T <sup>a</sup> <sub>95%</sub> (°C)	330	356	314	432	429	437
X <sub>300°C</sub>	85	56	88	54	2	10

La tabla 1 cita los resultados de actividad estudiados en trabajos anteriores que resultan de interés especificar de nuevo para poder comparar la actividad de los óxidos metálicos en bulk con estos mismos óxidos en otras formas, ya sea formando pilares simples o mixtos, , impregnados sobre las arcillas previamente pilareadas o incorporados como nanopartículas

#### 4.5 Estabilidad catalítica de las muestras

Sólo se ha estudiado la estabilidad en algunos casos de interés del modo especificado en el capítulo 2.

Tabla 9. Estabilidad de las arcillas pilareadas

	FePILC			MnPILC			AlFePILC		
	fresco	24h	48h (24h a T <sup>a</sup> light-off)	fresco	24h	48h (24h a T <sup>a</sup> light-off)	fresco	24h	48h (24h a T <sup>a</sup> light-off)
T <sup>a</sup> light-off	320	328	X <sub>328°C</sub> =48%	260	276	X <sub>276°C</sub> =35%	268	258	X <sub>258°C</sub> =51%
T <sup>a</sup> <sub>95%</sub>	371	383		298	311				

Las muestras que contienen en su pilar Fe son muy estables, tras 24h a la temperatura de light off (columna “48h” de la tabla) apenas varía su conversión, manteniéndose cercana al 50%.

Sin embargo cabe destacar que tanto el FePILC como el AlFePILC se han pilareado por medio de un tratamiento no ácido, por lo que su estructura es diferente a la del MnPILC.

En la tabla 10 se especifica la estabilidad según diferentes métodos de dopaje de óxidos metálicos en arcillas pilareadas.

Tabla 10. Estabilidad de arcillas pilareadas dopadas

	FeMn9% en cuarzo			Fe/TiPILC			FeMn/TiPILC AB doble 100mg		
	fresco	24h	48h (24h a T°light-off)	fresco	24h	48h (24h a T°light-off)	fresco	24h	48h (24h a T°light-off)
T° light-off	306	305	X <sub>305</sub> = 28%	331	342	X <sub>342°C</sub> =49,4%	259	268	X <sub>268°C</sub> = 50%
T° <sub>95%</sub>	365	363		439	450		337	365	

En el caso de las muestras dopadas, a pesar de que el experimento realizado colocando cuarzo (inerte) en lugar del TiPILC no presenta apenas cambios en la actividad, con 24h a 305°C se produce una disminución de la conversión considerable, bajando de 50 a 28% a diferencia de las muestras soportadas en TiPILC. Por lo que el TiPILC cuando actúa de soporte de los óxidos metálicos tiene un efecto estabilizador.

Dado que las nanopartículas soportadas en arcillas no mejoran la actividad de las mismas no se ha estudiado su estabilidad.

En los casos de AlPILC y TiPILC en los que sí se realizó los ensayos de estabilidad en el proyecto fin de carrera y se podrían añadir a modo de información, no se obtienen datos concluyentes. No se llega a conversión total y en la zona de light-off la cantidad de compuestos intermedios es tan grande que los balances de carbono tienen errores de un 50%, por lo que en ese rango de unos 60 °C, no está claro a qué temperatura se da la conversión de light-off.

Para la muestra más activa de entre las ensayadas, MnPILC, la figura 11 muestra la evolución de las curvas de autoencendido en varios días consecutivos. Se observa un desplazamiento hacia temperaturas mayores ( $\Delta T=25°C$ ) a partir del cual la actividad catalítica permanece estable ( $T50\% = 290°C$ ).

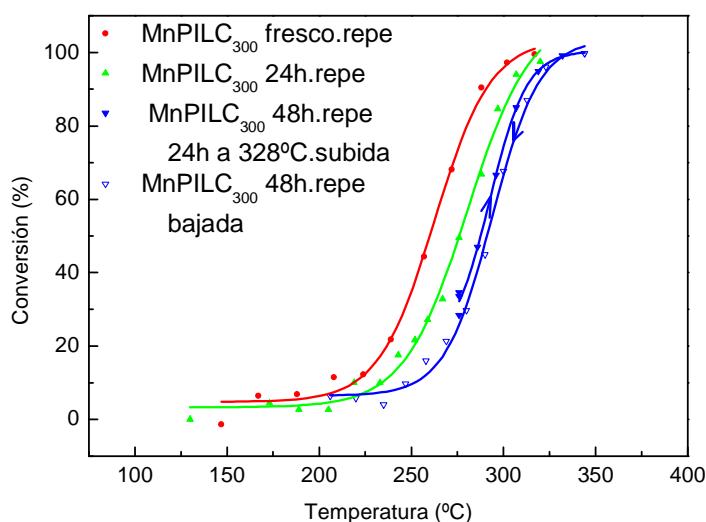


Figura 10 Ensayo de estabilidad catalítica de la muestra MnPILC

## 5. Conclusiones

- Al estudiar varios sistemas de óxidos de hierro y/o manganeso con base arcillosa, las muestras más activas en combustión catalítica de n-hexano han sido aquellas que incluyen un tratamiento termoácido , concretamente FeMnPILC y MnPILC. De este modo la arcilla natural se delamina, formando una estructura más abierta con una distribución de tamaño de poro más amplia y por tanto distinta a la obtenida cuando se pilarea con un oxication simple.
- Destaca la muestra MnPILC ( $T_{95\%}=298^{\circ}\text{C}$ ). A pesar de su baja área superficial, con este tipo de estructuras el contacto reactivo-catalizador es muy eficiente, pues con tan sólo un 3,7% de contenido metálico se consigue mejorar la actividad del óxido de Mn puro. Esto permite abaratar el coste. Teniendo en cuenta que es bastante estable y selectivo a  $\text{CO}_2$ , es el catalizador que más se ajusta a los objetivos iniciales del trabajo.
- 
- El proceso de intercalación de Al en la bentonita de partida ha sido muy efectivo ya que una pequeña incorporación de Al (4 mg/g) es suficiente para aumentar la superficie específica de  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $178 \text{ m}^2/\text{g}$ . En el caso de las arcillas TiPILC, se consume mucho más Ti en el pilaramiento, pero esto a su vez permite que se formen unos clusters mayores obteniéndose tan solo superficie mesoporosa. Por tanto, y a priori, la muestra de TiPILC sería la más indicada como soporte para impregnar con óxidos metálicos que doten de actividad catalítica al sistema.
- 
- En cuanto a los métodos de dopaje de las arcillas pilareadas, es necesario buscar otras alternativas a las aquí estudiadas que mejoren la dispersión del precursor metálico y que eviten la aglomeración y sinterización durante la etapa de calcinación para asegurarse un buen contacto gas-sólido sin bloquear el espacio interlaminar.

La estrategia basada en la incorporación de nanopartículas de óxidos metálicos a arcillas delaminadas o naturales no ha dado los resultados de actividad catalítica esperados. Por lo tanto, sería necesario realizar una caracterización completa de las nanopartículas de óxidos metálicos preparadas (tanto físico-química como catalítica) que ayude a explicar los resultados obtenidos y a plantear procedimientos alternativos.