

**ND8018UNLP**

**UNIVERSIDADE:** Universidad Nacional de La Plata

**AUTORES:** Luciano Lamaita; Andrés Peluso; Jorge Sambeth; Horacio Thomas

## **OXIDOS DE MANGANESO COMO CATALIZADORES PARA LA REDUCCION DE EMISIONES INDUSTRIALES DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES (COVs)**

### **INTRODUCCIÓN**

Los sistemas basados en la utilización de óxidos de manganeso representan una clase interesante y peculiar de catalizadores heterogéneos dando lugar a una gran variedad de reacciones en fase gaseosa, así como en reacciones electrolíticas. La gran estabilidad química y diversidad de estados de oxidación del manganeso permiten la estabilización de diferentes fases desde amorfas hasta cristalinas. La distinta cristalinidad, la presencia de vacancias y grupos OH estables a altas temperaturas, le confieren aplicabilidad para diferentes reacciones catalíticas como la combustión de compuestos orgánicos volátiles (COVs), tal como reportan diversos autores (1 – 4).

En el presente trabajo se sintetizaron óxidos de manganeso máxicos y soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mediante reducción química de  $\text{KMnO}_4$  con una sal de  $\text{Mn}^{+2}$ , y se estudió el comportamiento de ellos en la reacción de combustión total de etanol.

El objetivo de este trabajo es el de comprender cual es la influencia de las variables de preparación (orden de la impregnación, temperatura de calcinación) en el comportamiento catalítico de los óxidos de manganeso.

### **EXPERIMENTAL**

#### *Síntesis de los catalizadores*

Se prepararon cuatro catalizadores máxicos, los cuales fueron obtenidos mediante reducción química de  $\text{KMnO}_4$  con solución de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En uno de los casos se agregó  $\text{KMnO}_4$  sobre la solución de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y en el otro se invirtió el orden de agregado de los reactivos. Los sólidos obtenidos fueron filtrados, secados a  $100^\circ\text{C}$  y posteriormente calcinados ambos a  $350$  y  $500^\circ\text{C}$ .

Para la síntesis de los catalizadores soportados se utilizó como soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en polvo de  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $0,36 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  de volumen de poro. Primeramente se impregnó a volumen de poro con solución de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para obtener un 3% de manganeso y luego se secó en estufa. Una vez seco se volvió a impregnar pero con solución de  $\text{KMnO}_4$  con el objeto de precipitar  $\text{MnO}_2$  en los poros de la alúmina. Una vez vuelto a secar, se calcinó a  $350$  y  $500^\circ\text{C}$ .

Los sólidos finales obtenidos fueron titulados mediante la técnica descrita por Vogel (5), con el objeto de determinar la concentración de Mn como  $MnO_2$  en cada uno.

En la tabla 1 se resumen la preparación de los óxidos así como su nomenclatura

Tabla 1: Nomenclatura de los catalizadores

| Nombre | Método de Preparación   | Temp. de calcinación |
|--------|---|----------------------|
| M1     | agregado de $KMnO_4$ sobre $Mn(NO_3)_2$   | 350°C                |
| M2     | idem anterior   | 500°C                |
| M3     | agregado de $Mn(NO_3)_2$ sobre $KMnO_4$   | 350°C                |
| M4     | idem anterior   | 500°C                |
| A1     | Impregnación de $Al_2O_3$ 1 <sup>ro</sup> con $Mn(NO_3)_2$ y 2 <sup>do</sup> con $KMnO_4$ | 350°C                |
| A2     | idem anterior   | 500°C                |
| A0     | $Al_2O_3$   | 500°C                |

### Caracterización

Las fases presentes en los óxidos se analizaron mediante difracción de rayos X en un equipo Phillips PW 1390 usando radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,5404$  Å) y filtro de níquel.

### Actividad Catalítica

La actividad catalítica fue analizada en un reactor de vidrio en forma de U con las siguientes condiciones: masa de catalizador, 200 mg; concentración del contaminante(etanol/aire) 300ppm; velocidad de flujo de  $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ; intervalo de temperatura de trabajo de 100-300°C. La elección de etanol como molécula de testeo es consecuencia que el mismo es un COVs producido en distintas actividades industriales (perfumería, gráfica, pintura, alimenticia). La conversión de etanol fue cuantificada on-line por CG en un cromatógrafo Thermofinnigan equipado con un detector de ionización de llama, utilizándose una columna DB-17.

### Test de Estabilidad

El test de estabilidad consiste en mantener el catalizador bajo unas condiciones en las que la conversión del COV está determinada. El estudio de los cambios sufridos en la conversión en función del tiempo transcurrido es lo que determinará la estabilidad del catalizador. Para este propósito se utilizan las mismas condiciones operativas que en la medida de la actividad catalítica, excepto que se trabaja a una temperatura constante en la que la conversión de etanol es del 80%.

## RESULTADOS

Los espectros de rayos X de los óxidos de manganeso másicos se muestran en la Fig.1. Se observa que los catalizadores calcinados a 350°C presentan un diagrama de DRX poco cristalino que en líneas generales puede ser considerado similar. Se observan sólo dos picos que pueden corresponder a la fase  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (cryptomelanos), debido a que la formación de esta fase está asociada a la presencia de cationes grandes como K<sup>+</sup>.

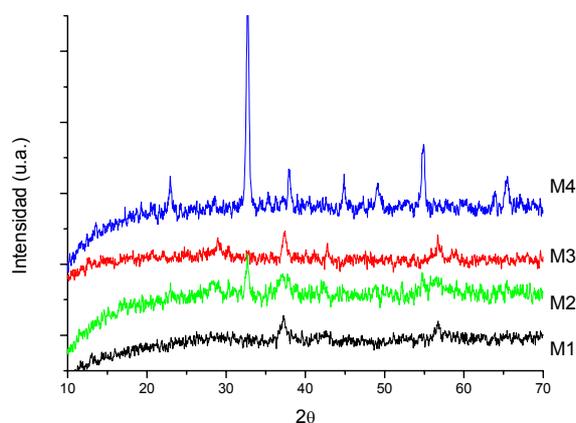


FIGURA 1. Diagrama de DRX de los óxidos de manganeso

Sin embargo aunque es probable la formación de esta fase, los sólidos son pobremente cristalinos. Por otro lado, como puede verse el orden de agregado de las sales precursoras es independiente del tipo de sólido obtenido cuando este es calcinado a 350°C.

Como puede verse en la figura 1, por la calcinación de los óxidos (M2 y M4) a 500°C se obtuvo un diagrama de DRX totalmente diferente a los calcinados a 350 °C.

En el caso de la muestra M4, el espectro es típico de la fase  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o bixbyita. Por su parte el catalizador M2 está formado por la misma fase de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero bastante menos cristalina.

En los catalizadores soportados la técnica de titulación para la determinación de Mn indicó una composición entre el 6 y 9% como MnO<sub>2</sub>.

En la figura 2, pueden verse los diagramas de DRX de los catalizadores de manganeso soportados como de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En ellos pueden apreciarse, además de los picos asignados al soporte, que en el A1 y en el A2 existen tres picos a 2θ 28° (a), 37°(b) y 56° (c) que señalan la presencia de MnO<sub>2</sub> y junto a un pico a 2θ 33° (d) que se corresponde con Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados señalan que: (i) en el caso de los óxidos de Mn másicos el sólido obtenido depende de la temperatura de calcinación y en menor grado de la técnica de preparación, (ii) en el caso de los soportados es independiente de la temperatura de calcinación.

En la Fig. 3 se representan las curvas de ignición de etanol sobre los óxidos de manganeso másicos, mientras que en la fig 4 se muestran las curvas de ignición para los óxidos soportados y la alúmina utilizada como blanco de reacción.

En la fig.3 puede verse que los óxidos M1 y M3 presentan una actividad superior que los óxidos calcinados a 500°C (M2 y M4), siendo su  $T_{50}$  (temperatura donde la conversión es del 50%), aproximadamente 20° C inferior. Este mejor comportamiento catalítico podría ser debido a la estructura y composición química de los sólidos formados. Post et al. (6) señalan que los criptomelanos presentan vacancias de  $Mn^{+4}$  asociadas a la formación OH y  $Mn^{+3}$  lo cual de acuerdo con los estudios de Peluso et al. (3) la diferente actividad es consecuencia de la presencia de estas últimas especies mencionadas.

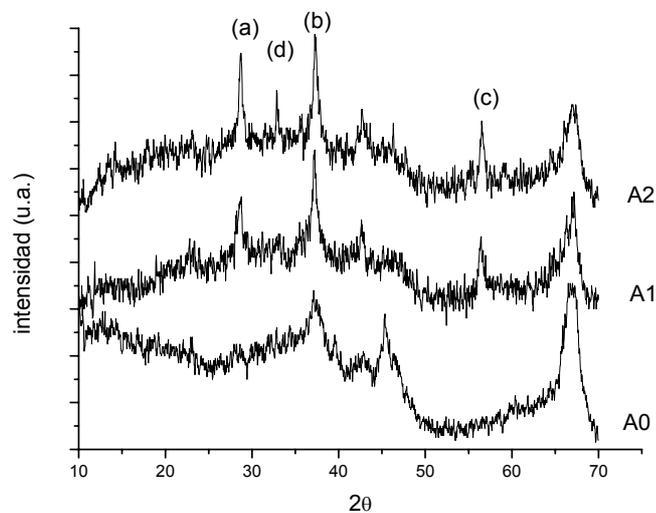


FIGURA 2. Diagrama de DRX de los óxidos de manganeso soportados y de la  $Al_2O_3$

Por otro lado, los catalizadores soportados (fig 4) presentan una actividad catalítica similar, aunque la  $T_{50}$  del A2 difiere en unos 12 °C del A1. Como puede verse en la figura 2 ambos sólidos presentan una mezcla de óxidos  $MnO_2$  y  $Mn_2O_3$ , nuevamente la actividad de este sistema catalítico esta asociada a la presencia de las especie iónicas +3 y +4 de manganeso.

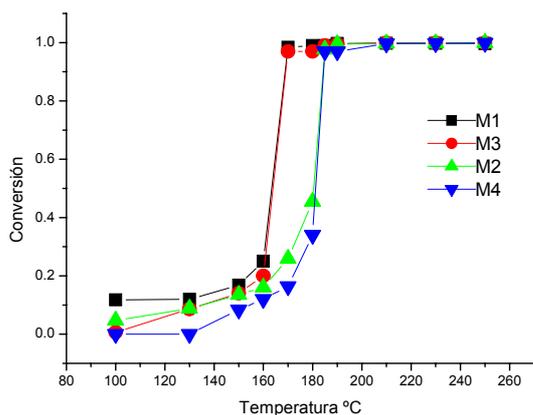


FIGURA 3. Actividad Catalítica de los óxidos de manganeso másicos.

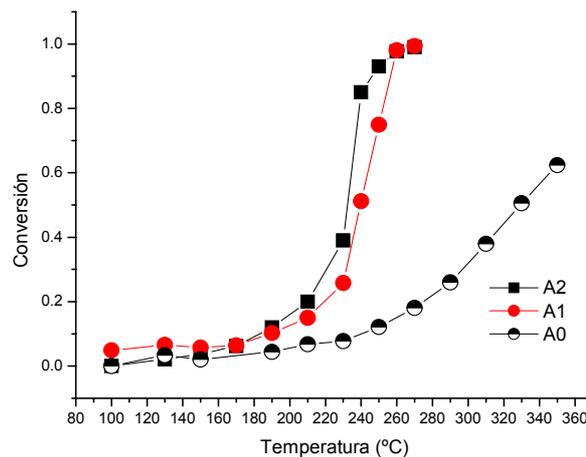


FIGURA 4. Actividad Catalítica de los óxidos de manganeso soportados

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores se seleccionaron el catalizador másico más activos (M1) y el catalizador soportado más activo (A1). Se colocaron los catalizadores en unas condiciones en la cual se sabía que la conversión estaría entre 80 y 90 % (referido a etanol) y se mantuvo durante algo menos de 80 horas. Como se puede ver en la Figura 5, el catalizador M1 presenta una muy buena estabilidad. En la muestra A3, después de un rápido incremento en la actividad durante las primeras horas de reacción, la conversión decae casi linealmente con el tiempo hasta alcanzar un valor próximo al inicial. Este fenómeno está de acuerdo con los resultados publicados por Gandía et al [7] en su estudio de eliminación de cetonas con óxidos de manganeso.

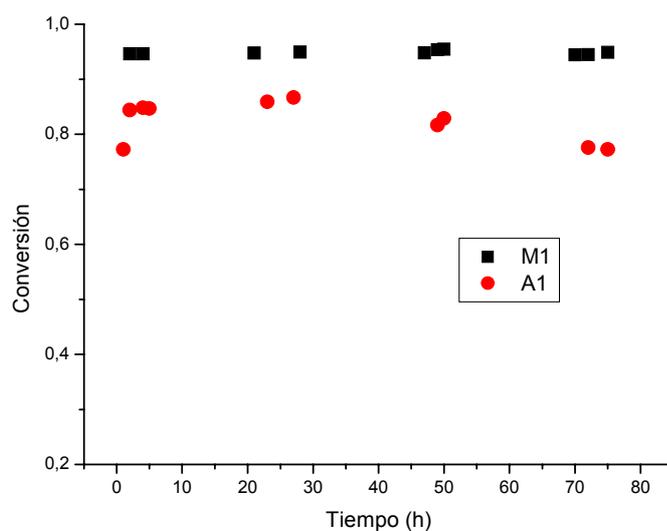


FIGURA 5. Test de estabilidad al que fueron sometidos los catalizadores

## CONCLUSIÓN

Se sintetizaron óxidos de manganeso másicos y soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mediante reducción química de  $\text{KMnO}_4$  con una sal de  $\text{Mn}^{+2}$  estudiándose el comportamiento de ellos en la reacción de combustión total de etanol.

Los resultados señalan que la actividad tanto de los catalizadores másicos como la de los soportados esta íntimamente relacionada a la presencia de  $\text{Mn}^{+4}$  y  $\text{Mn}^{+3}$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- NOWICKI, B.; HETPER, J.; LALAK, Z. *React. Kinet. Catal. Lett.* **75**, 323. 2002.
- FINOCCHIO, E. y BUSCA, G. *Catal. Today* **70**, 213. 2001.
- PELUSO, M.; SAMBETH, J.; THOMAS, H. *React. Kinet. Catal. Lett.* **80**, 203. 2003.
- LAHOUSSE, C.; BERNIER A.; GAIGNEAUX, A.; RUIZ, P.; GRANGE, P.; DELMON, B. *Procc. 3<sup>rd</sup>. Cong. Catal. Oxidation, Amsterdam 1997*, p. 777.
- VOGEL, A. *Química Analítica Cuantitativa*. Bs. As., Argentina. Ed. Kapeluz. 1960.
- POST, J.; DREELE R.; BUSECK, P. *Acta Crystallog. B* **38**, 1056. 1982.
- GANDÍA, L.; GIL, A.; KORILI, S. *Applied Cat. B* **33**, 1. 2001.