

Óxidos de Mn y Ce para la combustión catalítica de hollín. De formulaciones en polvo a catalizadores estructurados.

Sacco, Nicolás; Bortolozzi Juan P.; Miró, Eduardo; Milt Viviana; Banús, Ezequiel.

INCAPE-Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, CP: 3000, Argentina. E-mail: nsacco@fiq.unl.edu.ar

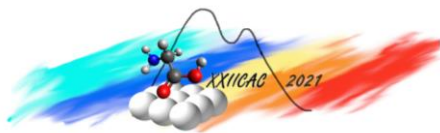
Palabras Claves: hollín diesel, MnO_x-CeO₂, ácido cítrico, papeles cerámicos catalíticos.

Resumen

Se sintetizaron catalizadores en polvos compuestos por Mn y Ce a partir de nitratos de Mn y Ce en diferentes proporciones, en presencia y ausencia de ácido cítrico. Los mismos fueron evaluados en la oxidación catalítica de hollín diésel. Se evaluó el efecto de diferentes variables de síntesis en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sistemas preparados. La formulación con mejor rendimiento catalítico se estructuró sobre papeles cerámicos para la conformación de papeles cerámicos catalíticos y evaluación de su estabilidad tras varios ciclos de reacción. Los sistemas preparados en presencia de ácido cítrico mostraron una alta interacción entre Mn y Ce. Mediante diferentes técnicas de caracterización se evidenció una fuerte influencia de las variables de preparación en la proporción de Mn₂O₃ y Mn₃O₄ presentes en los sistemas. Además, se observó que para una relación Mn/(Mn+Ce) < 0,25 los iones Mn se incorporan dentro de la red de la ceria formando una solución sólida con elevada actividad catalítica. Los catalizadores estructurados resultaron altamente activos y estables en la reacción de interés.

Abstract

Powder catalysts composed of Mn and Ce were synthesized from Mn and Ce nitrates in different proportions, in the presence and absence of citric acid. They were evaluated in the catalytic oxidation of diesel soot. The effect of different synthesis variables on the physicochemical and catalytic properties of the prepared systems was evaluated. The formulation with the best catalytic performance was structured on ceramic papers to conform catalytic ceramic papers and its stability was evaluated after several reaction cycles. The systems prepared in the presence of citric acid showed a high interaction between Mn and Ce. By means of different characterization techniques, a strong influence of the preparation variables on the ratio of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ present in the systems was evidenced. Moreover, it was observed that for a Mn/(Mn+Ce) ratio < 0.25 the Mn ions are incorporated within the ceria network forming a solid solution with high catalytic activity. The structured catalysts were found to be highly active and stable in the reaction of interest.



Introducción

Históricamente los vehículos han sido una de las principales fuentes de contaminación atmosférica, afectando la calidad del aire urbano. Por ello, se establecen estándares de emisiones contaminantes cada vez más rigurosos [1]. Se encuentra reportado que en Europa una mayoría de los vehículos pesados son propulsados por motores diésel. Si bien los vehículos de carga pesada representan sólo el 4% de la flota de vehículos, se han identificado como fuentes importantes de emisiones y de gases de efecto invernadero [2]. Dentro de estos contaminantes, el material particulado (MP) presenta un alto riesgo para la salud humana ya que más del 90% son partículas menores a $1\ \mu\text{m}$, lo que permite el ingreso a través del sistema respiratorio y puede producir diferentes enfermedades [3,4]. Los filtros de partículas diésel (FPD) representan una tecnología eficiente para el cumplimiento de los estándares de emisión regulados mediante normas específicas [5,6]. Una de las tecnologías disponibles comercialmente consiste en catalizadores basados en Pt que oxidan NO a NO_2 e inician la combustión de hollín recolectado en el FPD. Sin embargo, los altos y fluctuantes precios de los metales nobles han motivado el interés por la búsqueda de fases activas alternativas. Los catalizadores basados en óxidos de cerio son candidatos prometedores debido a su menor costo y capacidad de almacenamiento de oxígeno [7]. Muchos autores han reportado el efecto sinérgico que resulta de la combinación de ciertos metales con la ceria en la combustión catalítica de hollín diésel [8-10]. La combinación con MnO_x puede mejorar la reducibilidad de la ceria de manera efectiva. Sin embargo, esto puede depender del contenido de Mn y de los métodos de preparación [11]. Por su parte, la elevada actividad del Mn está asociada a los múltiples estados de oxidación y a la alta movilidad del oxígeno de red [12]. En este trabajo se prepararon catalizadores basados en Mn-Ce mediante un método de síntesis de bajo costo. A través de distintas técnicas de caracterización, se evaluó la influencia de las diferentes variables de síntesis (naturaleza del solvente, proporción de precursores) en las propiedades fisicoquímicas y en el rendimiento catalítico.

Experimental

Preparación de catalizadores en polvo. Se prepararon soluciones de nitratos de cerio y manganeso de diferentes proporciones molares $\text{Mn}/(\text{Ce} + \text{Mn})$, con distintas cantidades de ácido cítrico (AC) como agente de combustión. La concentración total de precursores (Ce + Mn) fue de 0,3 M, estudiándose las relaciones molares $\text{Mn}/(\text{Ce} + \text{Mn}) = 0,1; 0,25; 0,50; 0,75$. Las soluciones preparadas se calcinaron a 600°C durante dos horas, obteniéndose así los catalizadores mixtos de Mn-Ce. Los catalizadores fueron nombrados de la siguiente manera $\text{MnXCeY}(\text{Z-CA})$ donde $X = \text{Mn}/(\text{Ce} + \text{Mn})$, $Y = 1-X$, $Z = \text{AC}/(\text{Mn}+\text{Ce})$.

Preparación de catalizadores estructurados. La preparación de los catalizadores estructurados se llevó a cabo mediante el método de spray húmedo, donde las soluciones de precursores se nebulizaron sobre ambas caras de papeles cerámicos como se describe en trabajos previos [13,14]. Estos sustratos fibrosos fueron sintetizados empleando una técnica que utiliza un sistema de retención dual de polielectrolitos y una suspensión de nanopartículas de CeO_2 como ligante para la conferencia de propiedades mecánicas adecuadas [13,14].

Obtención de hollín. El hollín empleado para las evaluaciones catalíticas se obtuvo mediante el quemado de combustible diésel comercial (YPF, Argentina) en un vaso de precipitado. El material particulado generado se extrajo de las paredes y se secó a 120°C durante toda la noche. El mismo se fue caracterizado mediante diferentes técnicas fisicoquímicas.

Caracterización. Los catalizadores se caracterizaron mediante las siguientes técnicas de análisis: Difracción de rayos X (DRX): en un equipo Shimadzu XD-D1 (radiación $\text{Cu K}\alpha$), rango de 15° a 85° y velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$. Reducción a temperatura programada de CO (CO-TPR): se expusieron 50 mg de muestra a una corriente gaseosa de CO (5% en Helio, 7 ml/min) y se cuantificó el CO_2

generado en un cromatógrafo gaseoso (CG-2014, Shimadzu). Además, se realizaron ensayos de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para estimar la concentración volumétrica y superficial de cada elemento empleando un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por dispersión en energía (EDX-720, Shimadzu) y un sistema multitécnico (SPECS) equipado con un analizador hemisférico PHOIBOS 150 que funciona en el modo de transmisión de analizador fijo (FAT, pass energy = 30 eV).

Evaluación catalítica. Para los catalizadores en polvo, se prepararon mezclas de hollín-catalizador en relación 1:20 por contacto íntimo en un mortero de ágata. Se expusieron 50 mg de la mezcla a una corriente gaseosa (20 ml/min) compuesta por O₂ (18%) y NO (0,1%) diluidos en Helio desde temperatura ambiente hasta 600°C, cuantificándose el CO₂ generado por cromatografía gaseosa (CG-2014, Shimadzu). Para los catalizadores estructurados, en primera instancia se preparó una suspensión de hollín 600 ppm en hexano. Los catalizadores se impregnaron por goteo hasta saturación con esta suspensión, se dejaron secar toda la noche y se evaluaron en las mismas condiciones de reacción que los catalizadores en polvo.

Resultados y discusión

Se prepararon catalizadores basados en óxidos de Mn y Ce variando la proporción de ambos elementos en la formulación.

La Tabla 1 resume los catalizadores sintetizados y las variables modificadas para cada preparación. Además, presenta las concentraciones relativas de cada elemento en los catalizadores mixtos obtenidas por FRX mediante el método de parámetros fundamentales. Se puede observar una estrecha correlación entre los porcentajes de Mn y Ce volumétricos experimentales con los nominales.

Efecto de la concentración de Mn.

La Figura 1 presenta los difractogramas correspondientes a los catalizadores preparados en presencia de ácido cítrico variando la proporción de Mn y Ce en la mezcla. Para todos los sistemas que contienen ceria, se observan las señales correspondientes al CeO₂ (JCPDS 340394) mientras que para el catalizador que sólo contiene Mn (Mn100Ce0(1-CA)), se observa la coexistencia de dos fases cristalinas, correspondientes a los óxidos Mn₂O₃ (JCPDS 020896) y Mn₃O₄ (JCPDS 180803). Por otra parte, se detectó una notable diferencia entre los catalizadores con bajo y alto contenido de Mn. En los sistemas con una relación Mn/(Mn+Ce) > 0,5 se detectó la presencia de ambas fases cristalinas de Mn. Sin embargo, para los catalizadores Mn₂₅Ce₇₅(1-CA) y Mn₅₀Ce₅₀(1-CA), sólo se observó la presencia del óxido Mn₃O₄ lo que sugiere la inclusión de iones Mn³⁺ dentro de la red de la ceria. Finalmente, en el catalizador Mn₁₀Ce₉₀(1-CA) no se evidenció la presencia de fases

Tabla 1: Composición de los catalizadores preparados.

Catalizador	X	Y	% Mn y Ce (FRX)	
			Mn	Ce
			Mn0Ce100(1-CA)	0
Mn10Ce90(1-CA)	0,10	0,90	12,03	87,97
Mn25Ce75(1-CA)	0,25	0,75	26,05	73,95
Mn50Ce50(1-CA)	0,50	0,50	50,06	49,94
Mn75Ce25(1-CA)	0,75	0,25	76,52	23,48
Mn100Ce0(1-CA)	1	0	-	-

$$X = Mn/(Ce+Mn); Y = 1-X.$$

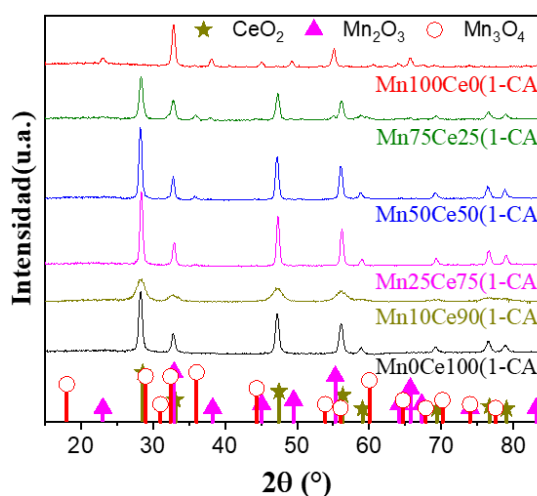


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores basados en Mn-Ce.

cristalinas correspondientes a óxidos de Mn. Además los picos de la ceria resultaron más anchos respecto a los demás

difractogramas. Estos resultados indican que los iones Mn se incorporan dentro de la red de la ceria resultando en la formación de una solución mixta de Mn-Ce, teniendo en cuenta que el radio iónico de los iones Mn es menor (0,053 nm para Mn^{4+} y 0,064 nm para Mn^{3+}) que para el Ce^{4+} (0,09 nm) [15,16].

La Tabla 2 resume los valores de tamaño de cristalita del CeO_2 calculados a partir de la ecuación de Scherrer considerando el plano 220 ($2\theta \approx 48^\circ$) de los difractogramas (Figura 1). Se observa una gran diferencia entre el catalizador Mn10Ce90(1-CA) y los demás con mayor contenido de Mn. Este comportamiento podría deberse a la inhibición del crecimiento cristalino de la ceria producido por la introducción de algunos átomos de Mn o probablemente a que una pequeña cantidad de Ce está altamente dispersa mejorando la dispersión de las especies de Mn [17].

Mediante XPS, se estudiaron los espectros de Ce 3d, Mn 2p, a partir de los cuales se cuantificó la concentración atómica de Mn

y Ce superficial y las relaciones atómicas entre ambos elementos, las cuales se resumen en la Tabla 3 y se comparan con la relación Mn/Ce obtenida por FRX. Para relaciones $Mn/(Mn + Ce) < 0,25$, la concentración de Mn superficial es menor que la nominal y que la obtenida por FRX lo cual podría inducir que el Mn se introduce dentro de la red de la ceria, en concordancia con lo visto por DRX. Por otra parte, para relaciones $Mn/(Mn + Ce) > 0,25$, las relaciones Mn/Ce superficiales son mayores que aquellas obtenidas por FRX, indicando la segregación de las especies de Mn hacia la superficie. Además, se calculó la proporción de Mn^{2+} , Mn^{3+} y Ce^{3+}, Ce^{4+} en cada catalizador y se vio que para $Mn/(Mn + Ce) < 0,25$, la superficie es altamente rica en Mn con estado de oxidación 2+, mientras que para concentraciones más altas, se observan contribuciones considerables de ambas especies de Mn, lo cual podría indicar que la especie que los iones Mn^{3+} preferentemente estarían incluidos en la red de la ceria. Por otra parte, la mayor proporción de Ce^{3+} presente en el catalizador Mn10Ce90(1-CA) podría indicar la formación de vacancias de oxígeno, vía transformación de $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, con elevada actividad catalítica en la oxidación de hollín a bajas temperaturas.

En la Figura 2 se muestran los perfiles de CO-TPR de los sistemas catalíticos. Para el catalizador Mn100Ce0(1-CA) se distinguen dos etapas de reducción a 360 y 450°C, correspondientes a la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 y de Mn_3O_4 a MnO, respectivamente [18]. Para una relación $Mn/(Mn+Ce) > 0,25$ los perfiles presentan las

Tabla 2: Tamaño de cristalita de CeO_2

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)
Mn0Ce100(1-CA)	13,98
Mn10Ce90(1-CA)	5,32
Mn25Ce75(1-CA)	18,86
Mn50Ce50(1-CA)	16,36
Mn75Ce25(1-CA)	14,22

Tabla 3: Composición superficial por XPS de los catalizadores preparados.

Catalizador	Mn/Ce (XPS)	Mn/Ce (FRX)	$\frac{Mn^{3+}}{Mn^{3+} + Mn^{2+}}$	$\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+} + Ce^{3+}}$
Mn0Ce100(1-CA)	-	-	-	28
Mn10Ce90(1-CA)	0,09	0,14	0,04	33
Mn25Ce75(1-CA)	0,38	0,36	0,56	19
Mn50Ce50(1-CA)	1,20	1,00	0,62	26
Mn75Ce25(1-CA)	4,60	3,26	0,76	27
Mn100Ce0(1-CA)	-	-	0,27	-

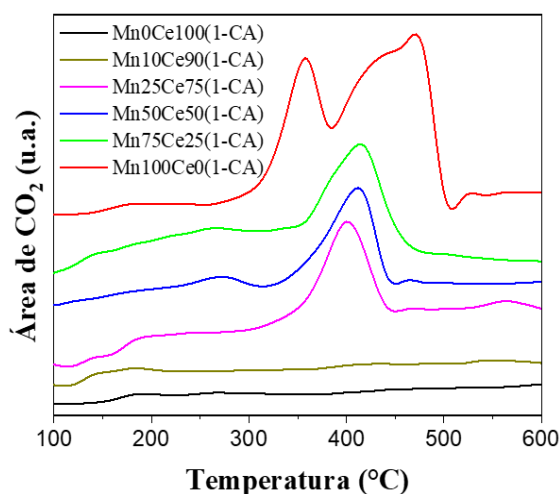


Figura 1. Perfiles de CO-TPR de catalizadores basados en Mn-Ce.

mismas etapas de reducción. Sin embargo, se evidencia un leve corrimiento hacia menores temperaturas, indicando que la presencia de cerio favorece la reducción de las especies de Mn, lo que podría deberse a la mejora en la movilidad del oxígeno superficial. El perfil correspondiente al catalizador Mn25Ce75(1-CA) sólo presenta la reducción de Mn₃O₄ a MnO.

Por otro lado, para los catalizadores con relación Mn/(Mn+Ce) < 0,25 no se observan etapas de reducción para las especies de Mn. En cuanto al sistema que sólo contiene ceria, se visualizan picos no

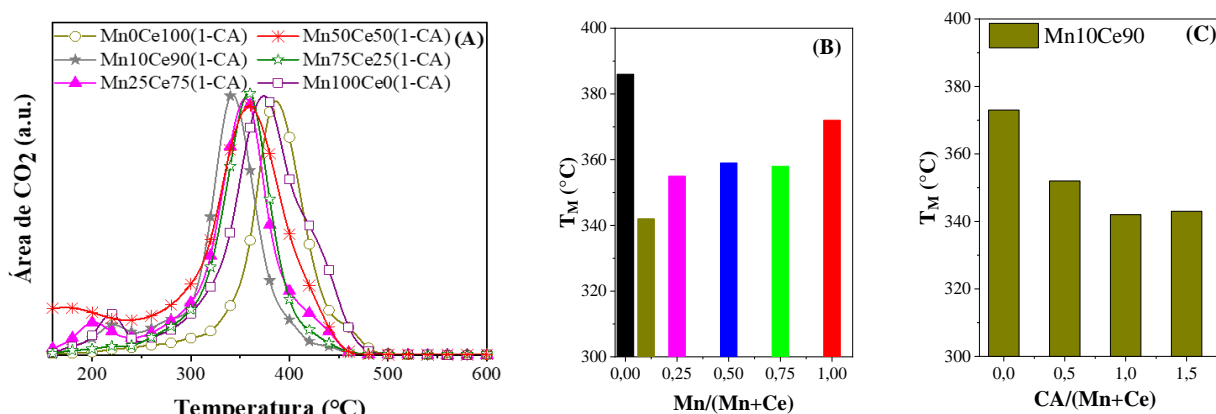


Figura 2. (A) Perfiles de TPO para los diferentes catalizadores preparados con CA/(Mn+Ce) = 1, (B) Temperatura de máxima velocidad de combustión (T_M) vs. relación Mn/(Mn+Ce). (C) Desempeño catalítico del catalizador Mn10Ce90 preparado con diferentes proporciones de ácido cítrico.

muy marcados en todo el rango de análisis, que corresponden a la reducción de especies de oxígeno superficiales [18]. Cabe destacar que los resultados de CO-TPR concuerdan con los obtenidos por DRX, en cuanto a los compuestos de Mn observados en función de la proporción de este elemento.

La Figura 3 muestra los perfiles de combustión de hollín (Figura 3.A) y las temperaturas de máxima velocidad de combustión (T_M) en función de la relación Mn/(Mn+Ce) (Figura 3.B) de los catalizadores preparados con ácido cítrico en relación 1:1. Se evidencia un efecto sinérgico entre los óxidos de Mn y Ce, teniendo en cuenta que las T_M de los catalizadores mixtos son menores que las de los óxidos puros. El catalizador con menor contenido de Mn presentó el mejor rendimiento catalítico, lo que podría atribuirse a la fuerte interacción entre los iones Mn y la ceria.

En la Figura 3.C se muestran las T_M en función de la concentración de CA para el catalizador con mejor desempeño Mn10Ce90(1-CA). Se puede observar claramente la mejora de la actividad catalítica con el aumento de la concentración de ácido cítrico. Sin embargo, este aumento de la concentración conduce a un incremento de la actividad catalítica hasta un cierto límite puesto que la T_M parece estabilizarse para CA/(Mn+Ce) \geq 1.

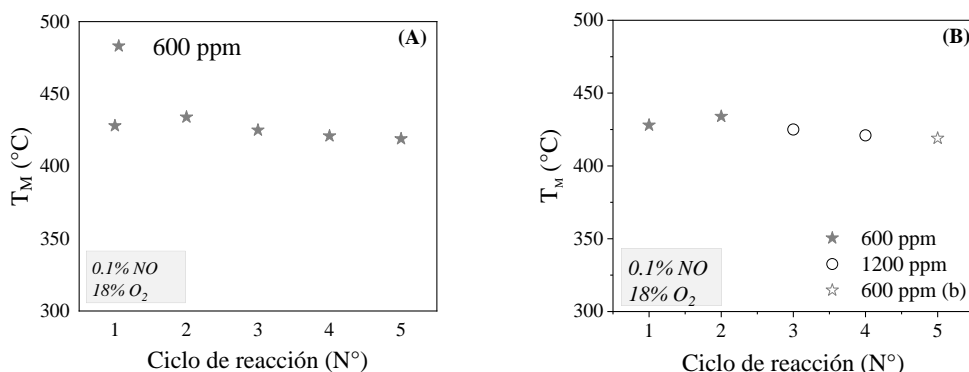
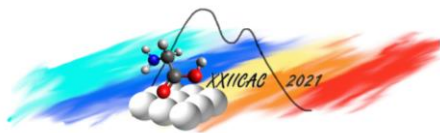


Figura 4. (A) T_M tras 5 ciclos de reacción consecutivos. (B) T_M tras 5 ciclos de reacción variando la proporción de hollín depositada.

Teniendo en cuenta estos resultados, se prepararon catalizadores estructurados con la formulación Mn10Ce90(1-CA) y se evaluó su estabilidad catalítica en la combustión de hollín diésel y el



comportamiento tras ser expuesto a diferentes concentraciones de hollín. En la Figura 4.A y 4.B se muestran los resultados correspondientes, respectivamente. Los catalizadores han demostrado ser catalíticamente estables en la reacción de interés además de comprobarse una muy buena distribución de las fases activas tras no observarse desactivación de los mismos al duplicar la concentración de hollín, lo cual admitiría una disminución de puntos de contacto hollín-catalizador.

En cuanto al hollín empleado para los ensayos de combustión, luego de un tratamiento térmico a 600°C, se observó la presencia mayoritaria de Ca, junto con cantidades menores de S, Zn y Cu. Por FTIR se observó la presencia de enlaces aromáticos C=C y -C=O [19].

Conclusiones

Las propiedades fisicoquímicas y actividad de los catalizadores dependen del método de preparación empleado, con las correspondientes variables de síntesis involucradas. El uso de ácido cítrico promueve la interacción entre los óxidos de Mn y Ce, así como también se favorece la formación de especies más activas (Mn₃O₄).

Para bajas concentraciones de manganeso, los iones Mn pueden introducirse en la red de la ceria formando una solución sólida. Se verificó una sinergia entre los óxidos de Mn y Ce ya que los catalizadores mixtos presentaron mejor actividad catalítica que los óxidos puros. Los catalizadores estructurados resultaron altamente activos y estables en la combustión de hollín.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento de proyectos otorgados que permitieron llevar a cabo este trabajo.

Referencias

- [1] T. Grigoratos, G. Fontana, B. Giechaskiel, et al.; Atmos. Environ 201 (2019) 348-359.
- [2] R. Muncrief, and B. Sharpe. Overview of the heavy-duty vehicle market and CO₂ emissions in the European Union. No. Working Paper 2015-6. 2015.
- [3] Giuliani, D., Lerner, J. E. C., Porta, A.; Environmental Science and Pollution Research, (2021) 1-16.
- [4] N. Li, C. Sioutas, et al.; Environ Health Perspectives 111.4 (2003) 455-460.
- [5] A. G. Konstandopoulos, M. Kostoglou, et al.; Catalysis today 188.1 (2012) 2-13.
- [6] P. Wang, W. Gu, et al.; App. Therm. Eng 91 (2015) 1-10.
- [7] L. I. U., Shuang, et al.; Journal of Rare Earths 33.6 (2015) 567-590.
- [8] Y. Cheng, et al.; J. Hazard. Mater 342 (2018) 317-325.
- [9] Q. Liang, et al.; Catal. Today 139.1-2 (2008) 113-118.
- [10] G. Yu, et al.; Catal. Lett. 149.12 (2019) 3543-3555.
- [11] Y. Gao, et al.; Catal. Surv. Asia 22.4 (2018) 230-240.
- [12] X. Lin, et al.; App. Catal. B: Environ. 223 (2018) 91-102.
- [13] Sacco, N. A., et al.; ACS omega 3.12 (2018) 18334-18342
- [14] Sacco, Nicolás, et al.; Emission Control Science and Technology 6.4 (2020) 450-461.
- [15] O. H. Laguna, C. López-Cartes, and M. A. Centeno.; Molecular Catalysis 440 (2017) 9-18.
- [16] S. Andreoli, F. A. Deorsola, and R. Pirone; Catal.Today 253 (2015) 199-206.
- [17] X. Tang, et al.; " App. Catal. B: Environ. 62.3-4 (2006): 265-273.
- [18] P. Venkataswamy, et al.; Catal. Lett. 146.10 (2016): 2105-2118.
- [19] Leonardi, S. A. (2019). Desarrollo de papeles cerámicos catalíticos aplicados a catálisis ambiental.