



Desempeño de nanoclusters y nanopartículas de CeO₂ soportadas sobre nanoplacas de MgO frente a la oxidación catalítica de tolueno

Aguirre, Alejo¹; Fornero, Esteban Luis¹; Bosco, Marta¹; Trasobares, Susana², Collins, Sebastián^{1,*}
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET, UNL), Güemes 3450, 3000, Santa Fe, Argentina.
Universidad de Cádiz, España.
E-mail: scollins@santafe-conicet.gov.ar

Palabras Claves: nanocatalizadores, ceria, oxidación de VOC, magnesia

Resumen

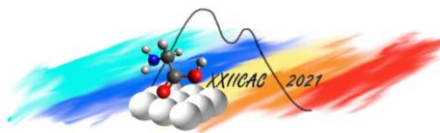
La oxidación catalítica de tolueno fue evaluada empleando CeO₂ soportado sobre MgO con cargas de ceria entre 1.8 y 7.2 % p/p. Se sintetizaron nanoplacas de MgO sobre las que se depositó ceria, y se realizó un estudio detallado, a nivel morfológico mediante HRTEM. Se determinó que los catalizadores sintetizados presentan distribuciones bimodales de ceria: (i) especies ultradispersas de tamaño medio entre 1.5 y 3 Å que se corresponden con átomos simples y nanoclusters, y (ii) nanopartículas de tamaño medio entre 3 y 4 nm.

El desempeño catalítico se evaluó en un microrreactor tubular empleando una mezcla de 3200 ppm de tolueno y 20% O₂ (balance en Ar) bajo condiciones secas o húmedas (2 % de H₂O en la alimentación). La reacción se estudió entre 200 y 450°C (1°C/min) manteniendo el tiempo de contacto por masa de ceria constante para los distintos catalizadores (3.5 g_{C₇H₈} g_{CeO₂}⁻¹h⁻¹). Se observó que todos los materiales son estables bajo condiciones de reacción y que el agua afecta la actividad, pero de manera reversible. El catalizador que presentó mejor desempeño fue el de menor carga (1.8 % p/p), lo que se explica en términos de su mayor dispersión.

Abstract

The catalytic oxidation of toluene was evaluated using CeO₂ supported on MgO with ceria loadings between 1.8 and 7.2% w/w. MgO nanoplates were synthesized on which ceria was deposited. A detailed morphological study was carried out using HRTEM. The synthesized catalysts have bimodal distributions of ceria: (i) ultra-dispersed species of average size between 1.5 and 3 Å corresponding to single atoms and nanoclusters, and (ii) nanoparticles of average size between 3 and 4 nm.

The catalytic performance was evaluated in a tubular microreactor using a mixture of 3200 ppm of toluene and 20% O₂ (balance in Ar) under dry and humid conditions (2% of H₂O in the feed). The reaction was studied between 200 and 450°C (1°C / min) keeping the contact time per mass of ceria constant for the different catalysts (3.5 g_{C₇H₈} g_{CeO₂}⁻¹h⁻¹). The materials are stable under reaction conditions and water affects the activity, but in a reversible way. The catalyst that presented the best performance was the one with the lowest loading (1.8% w/w), which is explained in terms of its higher dispersion.



Introducción

En los últimos años, se produjeron muchos avances en los métodos de síntesis para controlar el tamaño y la forma de los materiales a escala nanométrica para aplicaciones en catálisis heterogénea, electrónica y ciencia de los materiales. La capacidad de adaptar la estructura de estos materiales para obtener funcionalidades precisas ha sido ampliamente estudiada en la literatura [1,2]. Si bien uno de los efectos buscados al preparar materiales catalíticos en la escala nano es el de aumentar la superficie expuesta, el control de la nanoestructura se ha dirigido recientemente a modificar las propiedades intrínsecas, físicas y químicas, de dichos materiales.

La gran mayoría de las investigaciones se han enfocado principalmente hacia la búsqueda de formulaciones catalíticas basadas en nanopartículas de metales, nobles o de transición, soportados sobre óxidos. Sin embargo, en los últimos años también se ha buscado controlar la morfología de óxidos metálicos a escala nanométrica. Dentro de estos óxidos, el CeO_2 es un componente ampliamente utilizado en numerosos procesos catalíticos redox, debido a su gran capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) [2]. Es decir, el CeO_2 puede acomodar reversiblemente una gran cantidad de vacantes de oxígeno en condiciones reductoras, y puede oxidarse reversiblemente en una corriente de O_2 . La movilidad de los iones O_2^- en la red cristalina y la capacidad de activación de oxígeno molecular en las vacantes dependen críticamente del tamaño y la morfología de las partículas de ceria [2–4].

La optimización de los catalizadores a base de óxido de cerio es un área de investigación permanente debido a que pertenece al grupo de las “tierras raras” con posibles problemas de suministro. Con el objetivo de reducir la carga de CeO_2 y mejorar el rendimiento de los catalizadores se han utilizado muchas estrategias, como la inclusión de dopantes metálicos secundarios y la creación de defectos en la estructura [5,6]. En un trabajo reciente, hemos sintetizado un catalizador altamente disperso de CeO_2 sobre nanoplacas de MgO , el cual mostró una reducibilidad mejorada y un mejor rendimiento catalítico en reacciones de oxidación de CO y tolueno.

En este trabajo se presenta el estudio de la actividad, selectividad y estabilidad catalítica de nanoclusters y nanopartículas de CeO_2 depositadas sobre nanoplacas de MgO frente a la oxidación de tolueno. Se estudió el desempeño de los materiales considerando la carga de ceria y su distribución entre nanopartículas y nanoclusters sobre la superficie del catalizador. Se espera que estos resultados contribuyan a la optimización de los catalizadores y sean tecnológicamente atractivos para otras reacciones de oxidación.

Experimental

Preparación de MgO

Se prepararon nanoplacas hexagonales de óxido de magnesio (MgO-h) mediante una ruta hidrotermal [7]. En una síntesis típica se mezclaron 7.1 ml de una solución de nitrato de magnesio 0.8 M en agua desionizada (18 MOhm) con 18 ml de solución de hidróxido de amonio (14% en peso) en un reactor hidrotermal de PTFE, el cual se mantuvo a 180 °C durante 24 h. El Mg(OH)_2 obtenido se separó mediante centrifugación a 5000 rpm, se lavó 3 veces con agua desionizada y se secó en estufa a 70 °C (24 h). Finalmente, el Mg(OH)_2 se calcinó en aire a 650 °C durante 24 h para obtener MgO .

Síntesis de CeO_2/MgO

Se preparó una serie de catalizadores de $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$ con cargas equivalentes a 1.0, 0.5 y 0.25 monocapas teóricas de óxido de cerio (1.8, 3.6, 7.2 %p/p). El cerio se incorporó mediante impregnación en rotavapor de una solución de $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99.99%) en acetona de concentración adecuada según el porcentaje de Ce que se desea sobre la superficie. Después de la impregnación, la muestra se secó a 70 °C durante 24 h y se calcinó a 450°C en aire (24 h).

Caracterización de los catalizadores

El soporte y los catalizadores investigados se caracterizaron exhaustivamente en cuanto a: (i) superficie específica, S_{BET} , Micromeritics Accusorb 2000E, y (ii) estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD), PANalytical Empyrean (radiación Cu K, $2^\circ/\text{min}$). Además, se realizó un estudio detallado nanoestructural y nanoanalítico empleando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (STEM-HAADF) en un microscopio FEI modelo Titan a 300 kV. Se realizaron estudios de análisis elemental y mapeo elemental con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDXS) en el mismo equipo.

Actividad catalítica

El desempeño catalítico de los catalizadores en la oxidación de tolueno se midió en un microrreactor tubular de cuarzo de lecho fijo (d.i. = 5,3 mm) en condiciones secas y húmedas. La concentración deseada de tolueno (3200 ppm) se obtuvo burbujeando Ar en un saturador lleno de tolueno puro (Cicarelli) sumergido en un baño termostático. La composición de la mezcla de reacción consistió en 3200 ppm de tolueno y 20% de O_2 (balance con Ar). Para la evaluación de desempeño en condiciones húmedas, se agregó un 2% de agua en la corriente, lo cual representa un 65% de humedad relativa a 25°C . El flujo total y el peso del catalizador se ajustaron para tener la misma velocidad espacial (WHSV) basado en peso de ceria: $3.5 \text{ g}_{\text{C}_7\text{H}_8} \text{ g}_{\text{CeO}_2}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Se realizaron curvas de light-off entre $200\text{--}450^\circ\text{C}$ (1°C min^{-1}). Por otro lado se realizaron estudios de estabilidad durante 6 h en condiciones secas y húmedas. Previo a la reacción, los catalizadores fueron pretratados bajo flujo de $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ a 400°C (1 h, $5^\circ\text{C}/\text{min}$). La composición a la salida del reactor se analizó continuamente con un espectrómetro de masas Prisma QMG220 (Pfeiffer).

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

La superficie específica del MgO-h es de $38 \text{ m}^2/\text{g}$ y no se vio modificada por la incorporación del óxido de cerio. En la Figura 1 se muestran los patrones de XRD de los catalizadores, donde se pueden identificar los picos característicos del soporte, MgO con estructura cúbica tipo sal de roca (ICDD PDF-01-075-0447). Además, se pueden observar los picos de difracción más característicos del CeO_2 puro con estructura cúbica de tipo fluorita (ICDD PDF-00-034-0394). Estas señales de CeO_2 son significativamente anchas, indicando un dominio cristalino bajo para los materiales con carga de 7.2 y 3.6 % p/p. Para el catalizador con una carga de 1.8 % de CeO_2 las señales que corresponden a la ceria cristalina son casi imperceptibles, y puede deberse a que se forman cristales muy pequeños y/o más dispersos como se verá más adelante.

En la Figura 2A se muestran, a modo de ejemplo, las imágenes STEM del catalizador CeO_2/MgO (1.8 %). Es posible observar la presencia de placas hexagonales de óxido de magnesio (MgO-h). El análisis EDXS, también corrobora la alta dispersión de ceria, homogéneamente distribuida sobre el soporte (Figura 2 B, C y D).

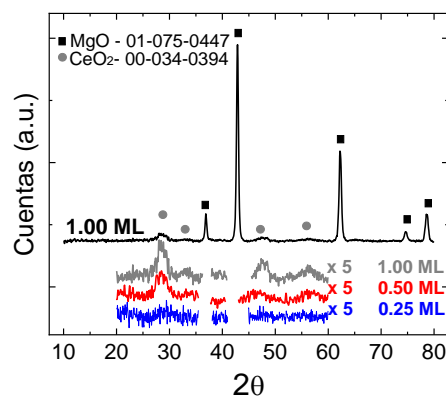


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de $\text{CeO}_2/\text{MgO-h}$.

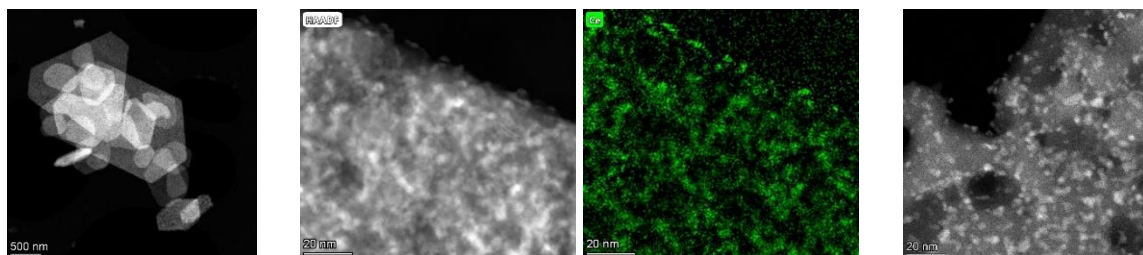


Figura 2. Imágenes HAADF en diferentes magnificación de la muestra CeO_2/MgO (0.25 ML).

En la Figura 3 se observa a mayor magnificación la presencia de nanopartículas de CeO_2 , sobre las placas de MgO , con estructura cristalina definida con un tamaño medio de 4 nm. No obstante, se observa también la presencia de clusters no cristalinos de CeO_2 y especies ultra dispersas, átomos de cerio individuales.

Para estimar la dispersión de ceria, se realizó un conteo de partículas, el cual se muestra en la Figura 4. En el análisis de estas gráficas, se evidencia una distribución bimodal del tamaño de partículas, lo cual puede asignarse a los cristales de mayor tamaño de alrededor de 40 Å (nanopartículas) y, a las especies ultradispersas mencionadas anteriormente que tienen un tamaño medio entre 1.5 y 3 Å (átomos simples y clústeres).

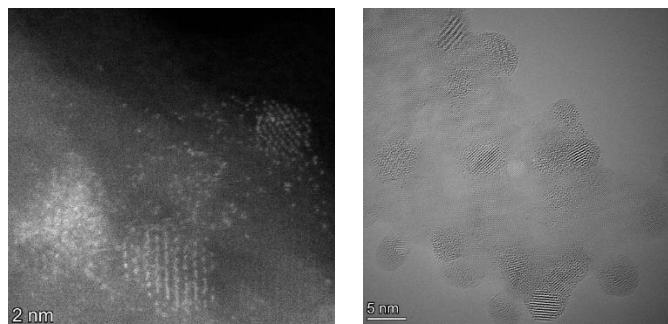


Figura 3. Imágenes STEM (HAADF) y HRTEM de la muestra CeO_2/MgO (0.25 ML) donde se evidencia la presencia de especies ultradispersas.

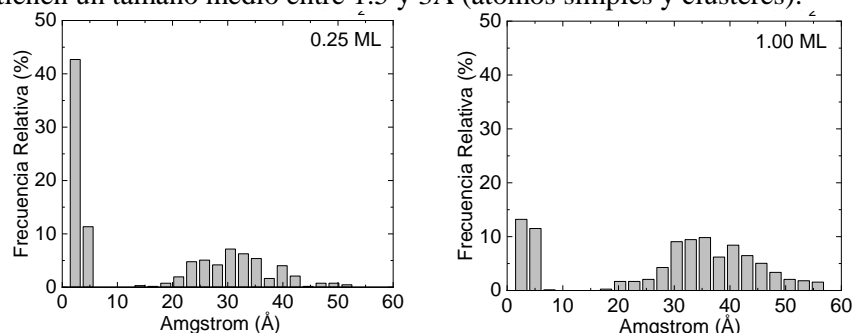


Figura 4. Distribución del tamaño de las partículas de CeO_2 en el catalizador CeO_2/MgO - de 0.25ML y 1.00ML

Estos últimos valores se corresponden con el tamaño teórico de los átomos de Ce. A su vez, se puede advertir que el catalizador con 1.8 % tiene una frecuencia relativa de partículas pequeñas mayor al 42 % mientras que el catalizador con 7.2% tiene una frecuencia

relativa de partículas pequeñas alrededor del 13 %. De esta forma se corrobora una mayor dispersión de CeO_2 para el material de 1.8% p/p.

Actividad catalítica

Tabla 1. Temperatura de 50% de conversión (T_{50}) y selectividad a CO_2 .				
Catalizador	Sin agua		2% agua	
	T_{50} (°C)	Sel CO_2 (%)*	T_{50} (°C)	Sel CO_2 (%)*
0.25 ML	373	80	383	82
0.5 ML	352	68	377	70
1 ML	370	56	386	56

*Obtenido del experimento de estabilidad

La oxidación catalítica de tolueno se estudió en un reactor de lecho fijo entre 200 y 450°C, en condiciones secas y húmedas (2% H_2O). La Figura 5 muestra la conversión de tolueno frente a la

temperatura de reacción para los catalizadores sintetizados. Se observa, en primera instancia, que la actividad de los materiales en condiciones secas (línea llena) es superior a la correspondiente a las condiciones húmedas (líneas punteadas), probablemente por la competencia del agua por los sitios de reacción.

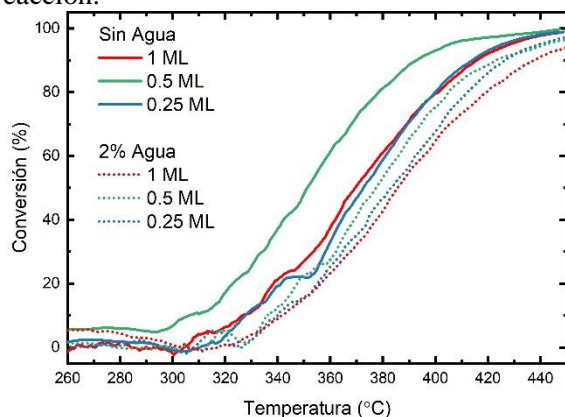


Figura 5. Conversión de tolueno vs temperatura.

off. Estos resultados muestran que el catalizador con menor carga de ceria es el más selectivo y el cual ofrece una mayor productividad de CO_2 . Asimismo, la presencia de agua en la corriente no afecta la selectividad durante la oxidación de CO_2 , pero si disminuye la actividad catalítica.

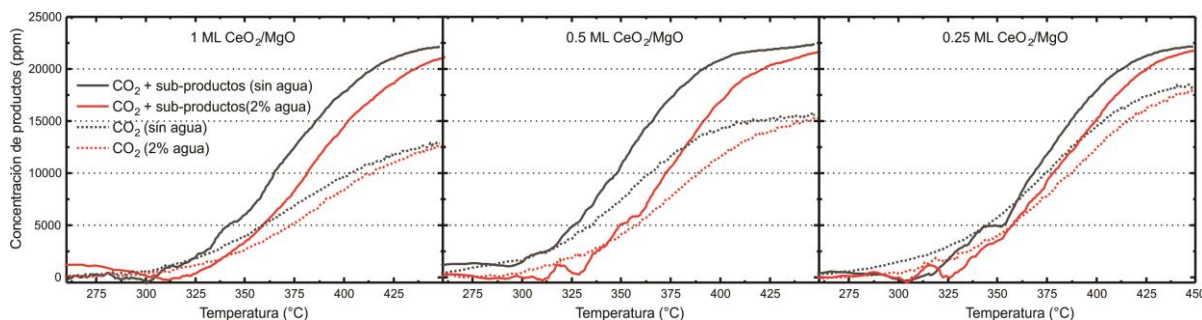


Figura 6. Concentración de productos vs temperatura a la salida del reactor durante la oxidación de tolueno.

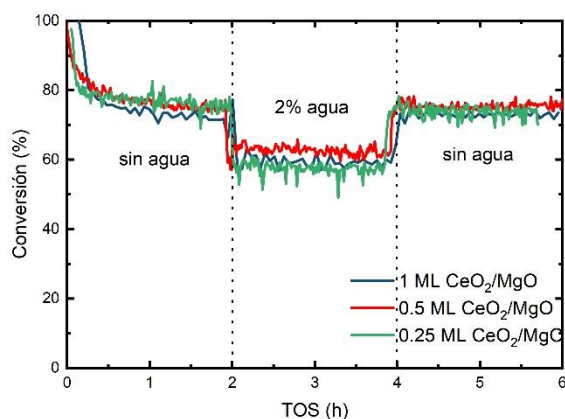


Figura 7. Conversión vs TOS durante la oxidación de tolueno.

74% y al incorporar un 2% de agua en la corriente, la conversión disminuyó a 59%. Una vez retirada el agua de la mezcla de reacción, la actividad de los catalizadores recupera su valor de estado estacionario.

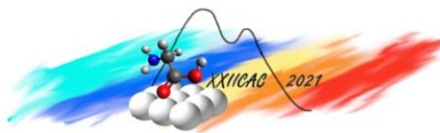
Los resultados presentados muestran que el catalizador con una mayor dispersión de Ce (1,8 % p/p) presenta una gran cantidad de partículas ultradispersas (átomos individuales), mientras que las

Además, se observa que el catalizador con una carga de 3.6% de CeO_2 presenta una mayor actividad ($T_{50} = 352^\circ\text{C}$) que los catalizadores de 7.2 y 1.8% p/p ($T_{50} = 370$ y 373°C , respectivamente).

Dicha tendencia se observó también bajo condiciones húmedas, siendo las T_{50} de 383, 377 y 386°C para los catalizadores de 1.8, 3.6 y 7.2 %, respectivamente. En cuanto a la selectividad a CO_2 los catalizadores mostraron la siguiente tendencia $1.8 > 3.6 > 7.2$ (Tabla 1). La Figura 6 muestra la concentración de productos de reacción a la salida del reactor. El principal sub-producto de la reacción fue CO , observándose trazas de formaldehído, benzaldehído y benceno durante la curva de light-

off. Estos resultados muestran que el catalizador con menor carga de ceria es el más selectivo y el cual ofrece una mayor productividad de CO_2 . Asimismo, la presencia de agua en la corriente no afecta la selectividad durante la oxidación de CO_2 , pero si disminuye la actividad catalítica.

Por otro lado, se estudió la estabilidad de los catalizadores durante la reacción. Se seleccionó una temperatura (390°C) para la cual los catalizadores mostraron una actividad considerable (conversiones superiores a 70% bajo condiciones secas). Debido a que el catalizador de 0.5 ML mostró una actividad mayor durante el light off, se utilizó un WHSV diferente en este catalizador para comparar los resultados a iso-conversión e iso-temperatura. La Figura 7 muestra la estabilidad en función del tiempo en reacción (TOS). Se observa que los catalizadores presentan una disminución de la conversión durante la primera hora de reacción hasta alcanzar el estado estacionario. La conversión sin la presencia de agua en la corriente fue de un



nanopartículas tienen un tamaño medio de 3.5 nm. Este catalizador presenta gran selectividad a CO₂, atribuible a la capacidad de activar O₂ para la oxidación de tolueno en las partículas ultradispersas. Por su parte, el catalizador con más carga (7.2 %) exhibe una menor cantidad de átomos dispersos y una mayor cantidad de nanopartículas de tamaño medio de 4 nm. Esta menor proporción de partículas ultradispersas produce una menor selectividad a CO₂. Estudios previos indican el aumento de la dispersión tiene un impacto positivo en la reducibilidad de los materiales y, consecuentemente, en el desempeño catalítico [3,7]. Además, se sugiere en la literatura que en partículas de CeO₂ menores a 5 nm la cantidad total de oxígeno reducible aumenta drásticamente debido a la formación de superóxido en la superficie de la ceria [3], lo que es consistente con las observaciones de este trabajo.

Conclusiones

Los catalizadores basados en nanopartículas y nanoclusters de CeO₂ (1.8-7.2 % p/p) soportados sobre MgO presentan buen desempeño en la oxidación catalítica de tolueno. El catalizador de mejor desempeño es el que contiene una menor carga (1.8 % p/p) ya que dicho material presenta una mayor proporción de especies ultradispersas (de 1.5 a 3.0 Å), correspondiente a átomos simples y nanoclústeres de ceria) en comparación con nanopartículas de estructura cristalina definida (de 30 a 40 Å), es decir presenta una mayor dispersión. Finalmente, el control de la dispersión de los materiales tiene un impacto significativo en la selectividad a CO₂, lo que permite optimizar los catalizadores mediante esta vía.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento otorgado por CONICET PIP 086, ANPCyT PICT-2018-01332, y Universidad Nacional del Litoral CAID-2020-058. Se agradece a la Agencia Santafesina de Ciencia, Tecnología e Innovación por la compra del Microscopio Electrónico de Transmisión (AC-2015-002).

Referencias

- [1] G. Schmid, *Nanoparticles: from theory to application*, John Wiley & Sons, 2011.
- [2] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2002. doi:10.1142/p249.
- [3] J. Xu, J. Harmer, G. Li, T. Chapman, P. Collier, S. Longworth, S.C. Tsang, Size dependent oxygen buffering capacity of ceria nanocrystals, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1887–1889.
- [4] J.M. López, A.L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, L. Torrente-Murciano, The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 403–412. doi:10.1016/j.apcatb.2015.03.017.
- [5] Y. Sun, Q. Liu, S. Gao, H. Cheng, F. Lei, Z. Sun, Y. Jiang, H. Su, S. Wei, Y. Xie, Pits confined in ultrathin cerium (IV) oxide for studying catalytic centers in carbon monoxide oxidation, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–8.
- [6] S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. Del Rio, S. Bernal, A. Bonivardi, Effect of gallia doping on the acid-base and redox properties of ceria, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 202–210. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.050.
- [7] E.L. Fornero, M. Bosco, A. Aguirre, A. Bonivardi, S.E. Collins, Highly disperse CeO₂ nanoparticles on MgO hexagonal plates as oxidation catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 623 (2021) 118282.