

CATALIZADORES DE MnOx SOPORTADO SOBRE MONOLITOS TWC RECICLADOS PARA LA COMBUSTION DE ACETONA

Carolina De los Santos^{a*}, José Manuel Gatica^b, Jorge Castiglioni^a, Hilario Vidal^b.

^a *Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay*

^b *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, España*

*cdlsantos@fq.edu.uy

Resumen

Se emplearon catalizadores de automóvil tipo TWC agotados sometidos a tratamientos químico/térmico como soporte catalítico de MnOx para ser aplicado en la combustión catalítica de acetona. Se prepararon, caracterizaron y ensayaron catalizadores soportados variando la cantidad de ciclos de incorporación de fase activa. Los métodos de caracterización aplicados fueron: Análisis Térmico, Análisis Elemental, Difracción de Rayos X, Fisisorción de N₂ y Microscopia Electrónica de Barrido con sonda de Espectrometría de Energía Dispersiva. Los resultados obtenidos indican que el catalizador agotado es activo a temperaturas cercanas a las 250 °C. El proceso de reciclado de este fue efectivo ya que logró remover contaminantes de su superficie y aumentó levemente su respuesta catalítica a partir de 250 °C. La incorporación de tan solo 2.6 % de fase activa MnOx (Mn₂O₃ y Mn₃O₄) mejora de forma considerable la respuesta catalítica logrando para 250 °C un aumento del 60 % de conversión de acetona con respecto al catalizador de automóvil agotado. Esto demuestra que es posible mediante un proceso sencillo valorizar un residuo el cual puede ser aplicado en la eliminación de contaminantes orgánicos atmosféricos generados en procesos industriales.

Palabras clave: Catalizador TWC agotado, Reciclado, MnOx, COV

Abstract

Exhausted TWC type autocatalysts subjected to chemical/thermal treatments were used as catalytic support for MnOx to be applied in the catalytic combustion of acetone. Supported catalysts were prepared, characterized and tested by varying the number of active phase incorporation cycles. The characterization methods applied were: Thermal Analysis, Elemental Analysis, X-Ray Diffraction, N₂ Physisorption and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometry probe. The results obtained indicate that the spent catalyst is active at temperatures close to 250 °C. The recycling process was effective since it was able to remove contaminants from its surface and slightly increased its catalytic response at 250 °C and above. The incorporation of only 2.6 % of active phase MnOx (Mn₂O₃ and Mn₃O₄) considerably improves the catalytic response, achieving by 250 °C a 60 % increase in acetone conversion with respect to the spent autocatalyst. This demonstrates that it is possible by means of a simple process to valorize a waste which can be applied in the elimination of atmospheric organic pollutants generated in industrial processes.

Keywords: TWC catalyst depleted, Recycling, MnOx, VOCs

1. Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son considerados en la actualidad y ya desde hace años uno de los mayores contaminantes presentes en la atmósfera. Los efectos de los COVs son variados y afectan a la salud y el medio ambiente [1-3]. La combustión catalítica es un proceso de eliminación de COVs que permite alcanzar una alta conversión a CO₂ y H₂O a temperaturas relativamente bajas, lo que resulta energéticamente más ventajoso [4,5].

Los principales catalizadores reportados para la combustión total de COVs son los basados en metales nobles (Pt, Pd o Rh), los cuales presentan una alta conversión y selectividad a bajas temperaturas, con la desventaja del elevado costo de estos metales [6,7].

Catalizadores basados en óxidos de metales de transición y/o óxidos de tierras raras han sido reportados logrando una alta eficiencia en la eliminación de COVs, con la ventaja del bajo costo y la alta estabilidad, ambas características importantes para una aplicación real [8]. Una de las características desfavorables de estos óxidos es que presentan baja área específica (<10 m².g⁻¹ aprox.) por lo que si se dispersan sobre un soporte adecuado es posible mejorar la accesibilidad del contaminante hacia los sitios activos logrando una mejora en la actividad catalítica por unidad de masa de fase activa.

Particularmente los soportes monolíticos tipo panal de abeja (honeycomb) son muy efectivos ya que están conformados por estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos lo que permite la disminución de la pérdida de carga del gas y un aumento de la exposición de la especie activa que es colocada sobre las paredes de los canales. Hemos reportado el uso de catalizadores soportados sobre monolitos honeycomb de arcilla recubiertos utilizando como especie activa óxidos de manganeso en la descomposición de COVs (acetona 90% a 300 °C y propano 90% a 450 °C) [9,10]. La cordierita es un tipo de soporte monolítico comercial convencionalmente muy empleado muy atractivo ya que presenta una alta resistencia térmica mayor a 1000 °C y una alta resistencia mecánica. Se ha reportado el uso de catalizadores soportados en cordierita para la eliminación de tolueno (90% a 286 °C) y etilacetato (90% a 282 °C) [11].

Los catalizadores presentes en los automóviles surgieron en la década del setenta como solución para la descontaminación de los gases emitidos, de esta forma fueron incorporados como un elemento esencial de los mismos. Es por esto que hoy en día todos los automóviles contienen un catalizador

monolítico. Este catalizador está conformado en general por un soporte monolítico cerámico (cordierita) o metálico el cual está recubierto por un sólido de elevada área específica como es la alúmina, y sobre esta se incorporan las especies activas (Pd, Pt, Rh) y óxidos metálicos para estabilizar al catalizador (La, Ba, Si, Zn entre otros) [12]. La actividad de estos catalizadores va disminuyendo a medida que va operando el catalizador, esto se debe a las severas condiciones de operación y a la naturaleza del combustible que determina el envenenamiento de la superficie por la presencia de C, P, Zn, Ca, Fe, S entre otros [13].

Cuando el catalizador se ha agotado (generalmente luego de los 100.000 km) es necesario realizar su recambio por uno nuevo. Hoy en día no existe a nivel mundial una industria de regeneración de estos catalizadores para volver a incorporarlos a los automóviles, ya que su regeneración no alcanza la actividad catalítica del catalizador fresco [14]. Como consecuencia de esto se tiene un catalizador monolítico agotado que es considerado en nuestro país un residuo el cual puede ser una fuente potencial de metales nobles (Pt, Pd y Rh). Este debe ser sometido a procedimientos hidrometalúrgicos que utilizan agentes altamente agresivos y corrosivos produciendo grandes cantidades de residuos sólidos y líquidos. Una posible solución a la acumulación de los catalizadores de automóviles agotados es mediante su reciclado para ser aplicado en otro proceso de interés ambiental como es la eliminación de COVs generados en la industria. Para esto es necesario incorporar una especie de alta actividad a bajas temperaturas y que sea estable, como el óxido de manganeso, características que se reflejarán en la economía del proceso, con la adicional ventaja del posible efecto positivo de la presencia de metales residuales en el soporte tratado.

En el presente trabajo se prepararon catalizadores soportados de MnOx sobre monolitos reciclados de automóviles.

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Soporte monolítico

Se utilizó un soporte monolítico obtenido a partir de un catalizador agotado de automóvil denominado M. A este se le aplicó un tratamiento mecánico que consistió en el corte de piezas adecuadas para las dimensiones del reactor catalítico. La sección que se tomó fue a 2 cm de la zona próxima a la entrada de gases proveniente del motor del automóvil. Posteriormente se aplicó un tratamiento químico y térmico a M para quitar posibles contaminantes presentes. El tratamiento

químico consistió en sumergir el monolito en una solución de ácido cítrico 0.1 mol.L^{-1} (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) durante 30 min. Luego se dejó por 10 min en agua destilada. Posteriormente se colocó en estufa a 100°C por 24 h. Luego es sometido a un proceso térmico a 750°C por 24 h. Se denomina a este catalizador RM.

Incorporación de MnOx a los monolitos RM.

La especie activa MnOx se incorporó mediante la inmersión de los monolitos en una disolución de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98.5% de pureza) 1.0 mol.L^{-1} [10].

Se impregnaron dos monolitos. Ambos fueron sometidos en primera instancia a un proceso de impregnación y posterior secado a 100°C por 24 h. Luego uno de ellos fue sometido a un segundo proceso de impregnación y secado. Posteriormente ambos fueron calcinados a 450°C a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ por 2 h. las condiciones de calcinación se establecieron según trabajos previos. Se denomina Mn/RM al monolito con un ciclo de impregnación y Mn2/RM al monolito al que se le realizaron dos ciclos de impregnación/secado.

2.2. Caracterización

La carga de especie activa sobre los catalizadores soportados fue determinada a partir de la diferencia de masa previo al inicio del proceso de impregnación y posterior al proceso de calcinación.

Test de adherencia: los monolitos recubiertos fueron sometidos a ultrasonido en acetona por 1 h, luego fueron secados a 120°C por 12 h. El porcentaje de adherencia fue evaluado por la diferencia de masa previo y post del proceso aplicado [15].

Análisis elemental: el análisis fue aplicado a los monolitos M y RM con la finalidad de determinar si contienen depósito de carbono y azufre sobre la superficie de los mismos. El análisis fue realizado en un equipo Carlo Erba, EA 1108 CHNS-O.

Análisis termogravimétrico: los estudios se realizaron en un equipo Shimadzu DTG-60H, usando una masa de 15 mg y una rampa de calentamiento en atmosfera de aire (50 mL.min^{-1}) de 2°C.min^{-1} hasta 450°C , manteniendo dicha temperatura 2 h.

Difracción de Rayos X: los difractogramas se registraron en un equipo RIGAKU-Ultima IV; se operó en geometría de Bragg-Brentano con radiación de $\text{CuK}\alpha$, con un rango de barrido de 2° a 60° a razón de paso de 0.02° , voltaje de la fuente 40 kV y corriente 30 mA .

Caracterización textural: se hizo por fisisorción de N_2 a -196°C en un Micromeritics ASAP2020. Para este análisis los monolitos se pre-evacuaron a 200°C durante 2 h. El área superficial específica se midió por el método BET. El volumen total de poros (Vp) se calculó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas de 0.99. La distribución de tamaño de poros y el diámetro medio de poro se determinaron por el método BJH a partir de la rama de desorción de las isothermas.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Las microfotografías digitales de los catalizadores frescos se realizaron a 20 kV en un equipo JEOL JS M-5900LV. La composición elemental de zonas seleccionadas de las muestras fue determinada por medio de una sonda de Espectrometría de Energía Dispersiva (NORAN Instruments EDS-vantaje probe).

2.3. Ensayos de actividad

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio en forma de U donde se coloca el monolito de 2 cm de altura y 1.3 cm de diámetro. Se realizó un pre-tratamiento a 450°C durante 30 min en corriente de Ar. La reactividad se determinó a presión atmosférica, entre 150°C y 450°C , con una mezcla de reacción $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Acetona}$. Una corriente de 3.43 mL.min^{-1} de O_2 pasó por un saturador con acetona ppa, sumergido en un baño a 0°C . El O_2 saturado con acetona fue luego diluido en una corriente de 120 mL.min^{-1} de argón. De esta forma la concentración de acetona que entra en el reactor es de aproximadamente 1500 ppm. La cuantificación de reactivos y productos de la reacción fue realizada por cromatografía gaseosa en un equipo Shimadzu GC 2014, usando una columna HAYESEPP R 60/80 mesh (diámetro $1/8 \text{ mm}$ SS y longitud 4.5 m) y detectores FID y TCD en serie.

3. Resultados y discusión

El mayor daño presente en la muestra (Figura 1) es por obstrucción de los canales por desgaste de la estructura principal en la zona inmediata a la salida

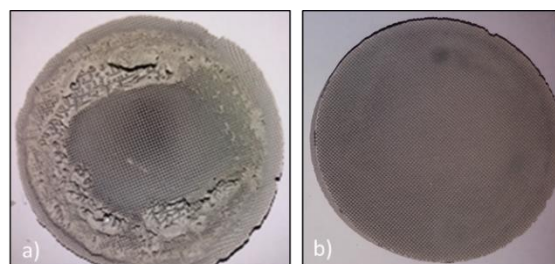


Figura 1. Monolito TWC agotado. a) Sección inmediata a la salida de gases del motor. b) Sección de toma de muestra de M.

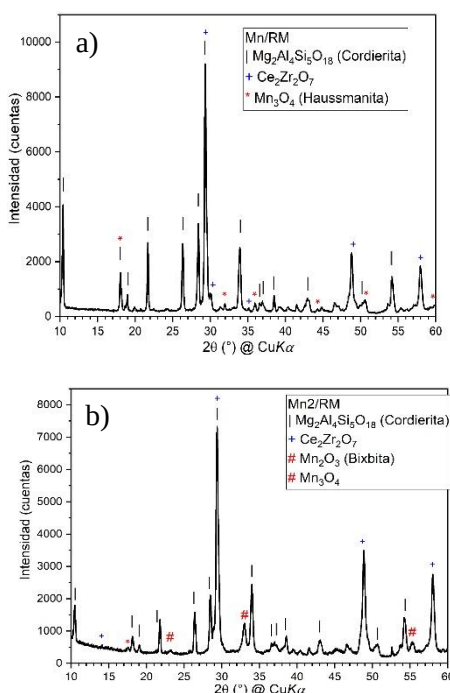


Figura 3. DRX a) Mn/RM y b) Mn2/RM.

de los gases del motor.

El proceso mecánico se pudo aplicar sin modificar la estructura principal del monolito agotado. Se obtuvieron muestras de 1.25 cm x 1.25 cm x 2 cm de altura, con una densidad de canales de 51 canales. cm^{-2} . La variación de masa promedio luego de aplicado el proceso químico y térmico fue de 0.7 %.

Se determinó por análisis elemental el porcentaje de carbono y azufre en la muestra M y RM. El resultado fue 0.12 % de carbono para M y 0.7% para RM. Si bien la presencia de azufre fue baja para M (0.05 %) no se detectó luego del proceso químico y térmico. Por lo que esta es la primera evidencia de la efectividad de aplicar estos procesos a los catalizadores agotados de automóviles.

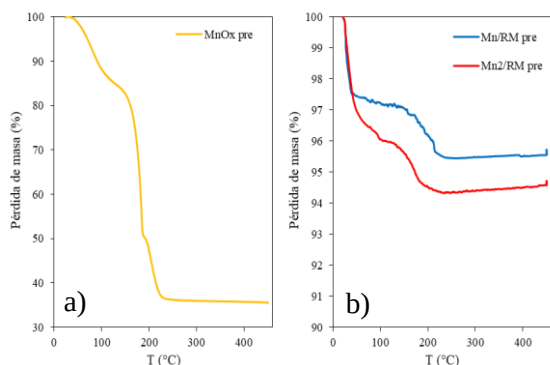


Figura 2. Análisis termogravimétrico de a) Precursor de MnOx. b) Precursor de Mn/RM y Mn2/RM

Se pudo realizar la deposición de la fase activa sobre RM, siendo el porcentaje de carga másico de MnOx para los catalizadores 1.6 % para Mn/RM y 2.6% para Mn2/RM.

El test de adherencia indica que el porcentaje de adherencia es del 98 % para Mn/RM y 99 % para Mn2/RM.

El análisis termogravimétrico realizado a los precursores de los catalizadores se muestra en la figura 2. En el gráfico a se muestra el análisis térmico para el nitrato de manganeso en las condiciones de calcinación. Se observa la pérdida de masa en el entorno de 100 °C debido a la pérdida de aguas de hidratación. Luego en el entorno de los 200 °C se observa la descomposición del nitrato con la formación del óxido de manganeso. El porcentaje de pérdida de masa en este último tramo fue de 48 %. En la Figura 2.b se muestran los análisis térmicos de los precursores de los catalizadores soportados. Se observa que la descomposición del nitrato cuando está sobre MR ocurre a temperaturas levemente inferiores en comparación al másico. El porcentaje de pérdida de masa para Mn/RM es 3.9 % y para Mn2/RM es 5.2 %.

En la Figura 3 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras Mn/RM (a) y Mn2/RM (b). Se identifican las fases correspondientes al soporte, siendo $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (cordierita) y $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pirocloro, presente por su alta reactividad en los catalizadores de automóviles como recubrimiento de la cordierita. En la muestra Mn/RM se detecta además la fase Mn_3O_4 (Hausmanita). En la muestra Mn2/RM se identifican de Mn_3O_4 y Mn_2O_3 (Bixabita). Esto indica que efectivamente se ha depositado la fase activa sobre el soporte RM.

Las isothermas de adsorción/desorción correspondientes a las muestras ensayadas (Figura 4) corresponden a isothermas tipo II característica de sólidos macroporosos, con histéresis tipo H3 que puede relacionarse con agregados de partículas en forma de placas. Se observa que no hay diferencias entre las isothermas correspondientes a M y RM por lo que el tratamiento químico y térmico no afectaría las propiedades texturales del soporte original. Esto se evidencia en los resultados de área superficial BET presentes en la Tabla 1. Cuando se deposita la fase activa sobre el soporte RM se observa una leve diferencia para la muestra Mn/RM cuya porosidad disminuye como así también su área. No se destacan significativos cambios en las propiedades texturales, esto puede deberse al bajo porcentaje de fase activa

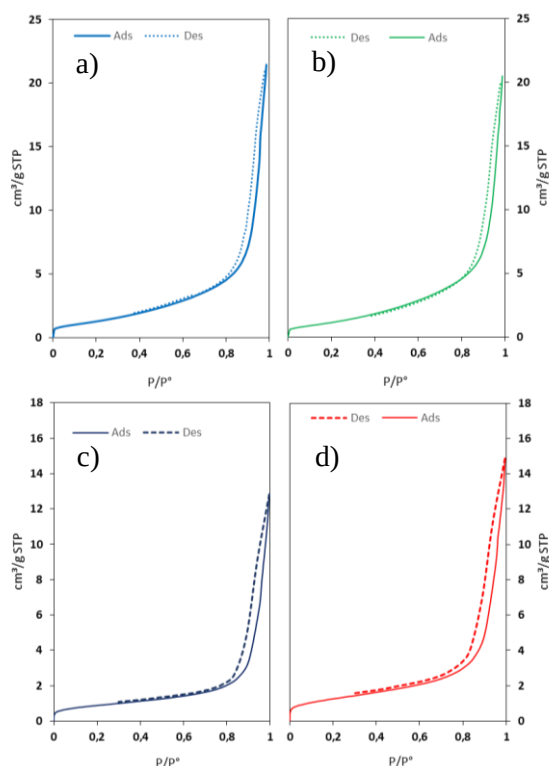


Figura 4. Isothermas de adsorción /desorción de las muestras ensayadas. a) M, b) RM, c) Mn/RM y d) Mn2/RM.

incorporado al soporte tratado.

Se realizó la micrografía del soporte RM y se analizaron diferentes zonas (Figura 5.a) pertenecientes a los canales expuestos a la fase reactiva. Los resultados obtenidos de EDS se muestran en la Figura 5.b. Se observa la presencia de los elementos O, Al, Si y Mg perteneciente a la cordierita estructural. Se destacan también elementos como el Zr y el Ce, concordando con los resultados de difracción obtenidos anteriormente. Se observa la presencia de Pt, Ni y Pr en bajas concentraciones. Estas especies junto a Zr y Ce son activas en la degradación de los subproductos de combustión de los gases provenientes del motor. Por tanto también deben ser activas en la destrucción de COVs provenientes de procesos industriales.

El mapeo realizado para las muestras Mn/RM y Mn2/RM muestra cómo se encuentra disperso el Mn sobre el soporte (Figura 6).

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras ensayadas.

Muestra	S_{BET} ($cm^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
M	5	0.04
RM	4	0.03
Mn/RM	3	0.01
Mn2/RM	4	0.03

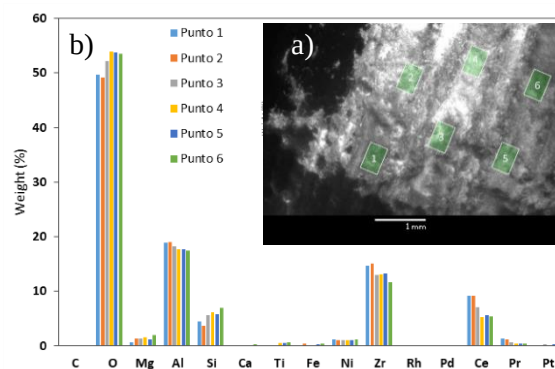


Figura 5. a) Micrografía de RM. b) Composición elemental de zonas indicadas en a).

Se observa una mayor intensidad en la coloración en la muestra que tiene dos ciclos de deposición. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos de porcentaje de especie activa presente en el catalizador. En el catalizador Mn2/RM se observan zonas de acumulación mayoritariamente en las aristas de los canales.

En la Figura 7 se muestra la conversión de acetona en función de la temperatura para los catalizadores soportados como así también para el soporte RM. Se incluye los resultados obtenidos para M a efectos comparativos. El catalizador agotado de automóvil presentó conversión de acetona desde los 100 °C, llegando a un 92% de conversión a 350 °C. Esta actividad es debido a la presencia de especies activas en el material como se demostró a partir de la DRX y de los datos de EDS. El tratamiento químico y térmico permitió lograr una leve mejora de la conversión de acetona para la mayoría de las temperaturas ensayadas. Este cambio podría deberse a la efectiva eliminación de especies contaminantes como

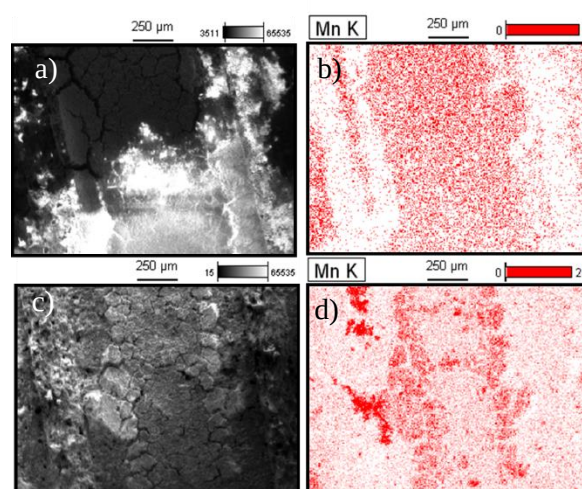


Figura 6. a) Micrografía de Mn/RM. b) Mapeo de Mn sobre Mn/RM, c) Micrografía de Mn2/RM, d) Mapeo de Mn sobre Mn2/RM,

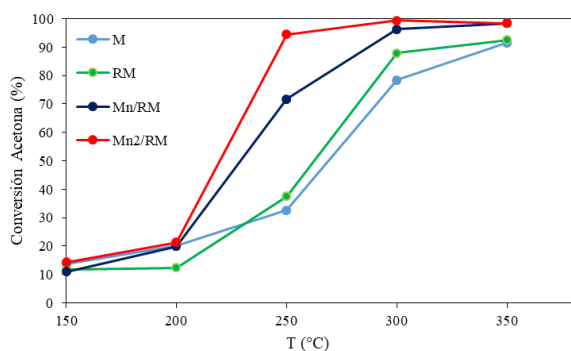


Figura 7. Conversión de acetona en función de la temperatura para las muestras M, RM, Mn/RM y Mn2/RM.

carbono y azufre en M. El efecto del recubrimiento del monolito con la especie activa fue positivo a partir de 200 °C. El mayor efecto de la carga de MnOx sobre el catalizador se observa a 250 °C, temperatura a la cual Mn2/RM convierte un 94% mientras que Mn/RM convierte un 72% de acetona.

A 150 °C se observa la generación de CO₂ para todas las muestras y productos secundarios minoritarios.

4. Conclusiones

Se recicló un monolito TWC de automóvil agotado mediante un tratamiento químico y térmico logrando un soporte activo en la eliminación catalítica de acetona. La incorporación de un 2.6 % de fase activa permitió a 250 °C aumentar la conversión de acetona en un 60%. Esto demuestra que es posible mediante un proceso sencillo valorizar un residuo aumentando su efectividad en la eliminación de contaminantes orgánicos atmosféricos generados en procesos industriales.

5. Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por la ANII FCE_3_2018_1_149144. Los autores queremos agradecer a Msc M. Rodao por los ensayos de MEB, al Dr. L. Suescun por los ensayos de DRX y al Ing. Quím P. Portugau por los ensayos de Fisisorción de N₂.

6. Referencias

- [1] B. Huang, C. Lei, C. Wei, G. Zeng. *Environment International* 71 (2014) 118.
- [2] X. Wu, Z. Fan, X. Zhu, K. Jung, P. Ohman-Strickland, C. Weisel, P. Liroy. *Atmospheric Environment* 57 (2012) 72.
- [3] D. Juang, C. Lee, W. Chen, C. Yuan. *Science of the Total Environment*. 408 (2010) 4524.
- [4] B. Solsona, T. Garcia, E. Aylón, A. Dejoz, I. Vázquez, S. Agouram, T. Davies, S. Taylor. *Chemical Engineering Journal*. 175 (2011), 271.

- [5] D. Delimaris, T. Ioannides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 89 (2009) 295.
- [6] W. Li a, J. Wang, H. Gong. *Catalysis Today*. 148 (2009) 81.
- [7] W. Walerczyk, M. Zawadzki. *Catalysis Today*. 176 (2011) 159.
- [8] M. Shahzad. K. Shaikh. R. Mohammad, M.Hossain. *Atmospheric Environment* 140 (2016) 117.
- [9] J. M. Gatica, J.Castiglioni, C. De Los Santos, M. Yeste, G. Cifredo, M. Torres, H. Vidal. *Catalysis Today*. 296 (2017) 84.
- [10] C. De Los Santos, H. Vidal, M. Yeste, J.M. Gatica, G. Cifredo, J.Castiglioni. *Microporous and Mesoporous Materials*. 310 (2021) 110651.
- [11] D. Gómez, J.M. Gatica, J. Hernández-Garrido, G. Cifredo, M. Montes, O. Sanz, J. Rebled. H. Vidal. *Applied Catalysis B: Environmental*. 144 (2014).
- [12] R. Farrauto, R. Heck. *Catalysis Today* 51 (1999) 351.
- [13] W. Shim, S. Jung, S. Seo, S. Kim. *Catalysis Today* 164(2011) 500.
- [14] H. Birgersson, L. Eriksson, M. Boutonnet, S. Järås. *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 193.
- [15] C.A. Neyertz, E.D. Banús, E.E. Miró, C. A. Querini. *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 394.