

Síntesis, caracterización y evaluación de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de combustión

Aduna Espinosa Enrique, Flores Moreno Jorge Luis, Soteno Arano Susana Guadalupe

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

eae@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 30 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Para la síntesis de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de la combustión se tomaron como precursores $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, con relaciones molares Mn/Al de 2, 2.5 y 3. Se variaron parámetros como tipo de combustible (sacarosa o urea), vía de síntesis y finalmente la temperatura de combustión. Las muestras sólidas se trataron térmicamente para obtener el compuesto de interés. Las muestras se analizaron mediante diferentes técnicas para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Las técnicas de caracterización fueron la difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes, la fisisorción de N_2 por el método BET para conocer el área superficial, volumen y diámetro de poro, y por último la reducción a temperatura programada (TPR) para analizar el grado de reducibilidad de los óxidos mixtos. Los óxidos mixtos MnAl(O), se pasaron por pruebas catalíticas para evaluar los rendimientos en la eliminación simultánea de hollín y óxidos de nitrógeno (NO_x).

Palabras clave: síntesis, combustión, óxidos mixtos.

ABSTRACT

For the synthesis of mixed oxides MnAl(O) by the method of combustion were taken as precursors $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, with molar ratios Mn/Al of 2, 2.5 and 3. Varied parameters such as fuel type (sucrose or urea), and finally synthesis pathway combustion temperature. Solid samples were heat treated to obtain the compound of interest. Samples were analyzed using various techniques to determine their physicochemical properties. Characterization techniques were the X-ray diffraction (XRD) to determine the crystalline phases, N_2 physisorption by BET method to determine the surface area, volume and diameter pore, and finally the temperature programmed reduction (TPR) to analyze the degree of reducibility of mixed oxides. The mixed oxides MnAl(O), are passed through catalytic tests to evaluate the performance in the simultaneous removal of soot and nitrogen oxides (NO_x).

Key words: synthesis, combustion, mixed oxides.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes presentes en la atmósfera proceden de dos tipos de fuentes emisoras, las naturales y las antropogénicas. Las fuentes antropogénicas son las que mayores contaminantes aportan al ambiente, ya que son generadas por el hombre. En este trabajo se destacará la problemática que los focos móviles aportan al ambiente, estos emiten una gran cantidad de contaminantes tóxicos (Amestoy, 2009). En particular se hará mención a los camiones, autobuses, locomotoras y todo aquel transporte con motor diésel, ya que estas fuentes son altamente productoras de NO_x y emanan menor cantidad de CO que los motores a gasolina (Instituto, 2013).

El uso de combustibles derivados del petróleo tales como son gas LP, gasolina, kerosina, gasóleo (generación de diésel), entre otros; son indispensables para el funcionamiento de las fuentes móviles, pero debido a la gran cantidad de N_2 , O_2 y algunos metales pesados en forma de moléculas orgánicas, presentes en el petróleo, al momento de reaccionar y llevarse a cabo una combustión incompleta dentro de la máquina de los vehículos, se emiten grandes cantidades de contaminantes a la atmósfera. Dentro de estos contaminantes se pueden mencionar NO_x y SO_x los cuales al difundirse en la atmósfera alteran la composición del aire y reaccionan formando sulfatos que a su vez inciden para la formación de la lluvia ácida, negro de humo (CO), entre otros (Gutiérrez, 2014).

Los NO_x son un grupo de gases altamente reactivos, contienen diferentes cantidades de O_2 y N_2 como el NO y NO_2 . Los NO_x se forman cuando un combustible es quemado a altas temperaturas y cuando éste contiene compuestos nitrogenados. La lluvia ácida ocurre cuando los SO_x y NO_x reaccionan en el aire y se combinan con vapor de agua en las nubes para formar HNO_3 y H_2SO_4 ; los cuales son ácidos muy fuertes. Estos ácidos llegan al suelo con la lluvia, filtrándose metales tóxicos, como cadmio, níquel, plomo, manganeso y mercurio desde el suelo y llevándolos a los mantos acuíferos (Rodríguez, 2013).

El negro de humo conocido como CO es uno de los componentes de las mezclas de hidrocarburos que son producto de la combustión interna de los vehículos o de máquinas pequeñas que funcionan con gasolina o diésel. Este hidrocarburo tiene la facilidad de acumularse rápidamente en áreas que aparentemente tienen buena ventilación y es difícil percibir su presencia, ya que no es irritante y carece de color y olor.

La reducción catalítica selectiva, es un método utilizado para remover los NO_x , este sistema los convierte en N_2 y agua, que son parte de la atmosfera naturalmente y no son tóxicos. Así un catalizador es un compuesto capaz de acelerar la transformación de los NO_x en N_2 y agua, es decir el catalizador permite que esta transformación ocurra más rápido que lo normal. Este sistema trabaja a temperaturas menores a 500°C y su eficiencia es casi de un 100%, su único problema es que tiene un costo muy elevado. La reducción no catalítica selectiva, es otro método para remover los NO_x , este sistema es muy similar al anterior, con la diferencia de que como su nombre lo dice no utiliza catalizador pero trabaja con temperaturas mucho más altas, alrededor de 800 a 1150°C , y su capacidad de disminuir los NO_x es de 30 a 75%.

Entre los métodos de síntesis más utilizados y que reporta resultados satisfactorios se encuentra el método conocido como combustión o autoignición. El método de combustión consiste en aprovechar el calor que se libera de la reacción de combustión de un compuesto (combustibles orgánicos como sacarosa, urea o glicina) para facilitar el mezclado de componentes químicos. El proceso de síntesis por combustión se caracteriza por las altas temperatura de reacción, sus intervalos de calentamiento rápidos, y los tiempos cortos de reacción. En la combustión en estado sólido, los materiales iniciales (combustible + reactivos), los intermedios y los finales se encuentran todos en fase sólida. Con este método se tiene la facilidad o ventaja para establecer las condiciones de síntesis. La síntesis por combustión se ha convertido en una técnica importante para la preparación de cerámicos, aleaciones y nanomateriales (Dávila *et al.*, 2008). El combustible sirve para dos propósitos principales: primero, se forman complejos con cationes metálicos, lo que aumenta su solubilidad y evita la precipitación

selectiva a medida que se evapora el agua, y segundo, que sirve como combustible para la reacción de combustión (Bulbulian, 2003). La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible, modificando con ello las características de los productos obtenidos (Hwang *et. al.*, 2004).

En la actualidad existen una gran variedad de catalizadores para el motor de gasolina, sin embargo, no existen catalizadores para el motor diésel ya que es difícil la reducción de los NO_x a bajas temperaturas, por lo que se quiere generar un catalizador que reduzca estos contaminantes a la temperatura entre $300\text{-}400^\circ\text{C}$, que es la temperatura de operación de dichos motores.

METODOLOGÍA

Para la obtención de los óxidos mixtos $\text{MnAl}(\text{O})$, los precursores utilizados fueron $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; como combustible se utilizó urea y sacarosa. Las relaciones molares teóricas Mn/Al fueron 2, 2.5 y 3. A partir de estas relaciones molares, la cantidad de combustible se calculó para el caso de urea con la relación precursor/combustible de 1, y para sacarosa, con la relación precursor/combustible de 0.2. La síntesis de los óxidos mixtos se llevó a cabo mediante dos vías distintas: vía húmeda (síntesis directa) y vía evaporación previa (Sandoval *et al.*, 2008).

En el caso de vía húmeda, los precursores metálicos, en la relación molar Mn/Al deseada se disuelven en agua des ionizada. La solución obtenida se mantiene en agitación durante 10 minutos para posteriormente adicionar el combustible (urea o sacarosa). La solución se introduce entonces en un horno (precalentado) a la temperatura deseada (500 , 600 o 700°C). Después de unos minutos la solución sufre una autoignición y se convierte en un sólido. El polvo obtenido es pulverizado en un mortero y posteriormente se somete a un tratamiento térmico por diez horas para eliminar las eventuales impurezas carbonáceas residuales. La temperatura del tratamiento térmico fue de 700°C con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de aire. De esta forma se obtuvieron 3 series (variación de la temperatura) de 6 catalizadores (tres relaciones molares Mn/Al con dos tipos de combustibles) cada una. Así se tiene un lote de dieciocho sólidos diferentes entre sí.

En la Tabla 1 se muestra la nomenclatura de los sólidos obtenidos por vía húmeda y en la Tabla 2 la nomenclatura de los sólidos obtenidos por la de vía evaporación previa. De igual forma; se muestran las diferentes variables de síntesis empleadas.

Las diferentes técnicas de caracterización usadas fueron la difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de N_2 y reducción a temperatura programada (TPR). Finalmente, algunos de los sólidos obtenidos se evaluaron en la reacción de eliminación simultánea de hollín y NO . Esto último se realizó con la finalidad de evaluar el efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades catalíticas de los sólidos obtenidos en una reacción específica. Todos los sólidos sintetizados se analizaron mediante DRX antes del procedimiento de calcinación final a 700°C . Esto tuvo la finalidad de determinar las fases cristalinas formadas a partir del método de combustión y de las variables usadas en éste. Los difractogramas de rayos-X de los sólidos se obtuvieron en un difractómetro Philips X'PERT PRO; los sólidos se analizaron en un rango de $5\text{-}70$ (2θ), con una longitud de onda $\text{CuK}\alpha_1=1.5418\text{\AA}$. Se utilizó un voltaje-amperaje de 45 kV y 40 mA respectivamente. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con patrones de difracción y con otros difractogramas reportados en la literatura (Zhang *et. al.*, 2007). Las isothermas de adsorción de N_2 de los sólidos se obtuvieron a -196°C para conocer el área superficial, volumen y diámetro de poro; utilizando un aparato de adsorción volumétrica BELSORP (BEL Japan). Antes de la adsorción de N_2 , todos los sólidos se desgasificaron a 280°C durante 12h (Kumar *et al.*, 2012).

Tabla 1. Sólidos de los óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos por la vía húmeda (directa) en el método de la combustión, con sus respectivas variables.

No. De sólido	Nomenclatura	Temperatura [°C]	Combustible	Relación Mn/Al
1	VHR2T500U	500	UREA	2
2	VHR2.5T500U			2.5
3	VHR3T500U			3
4	VHR2T600U	600		2
5	VHR2.5T600U			2.5
6	VHR3T600U			3
7	VHR2T700U	700		2
8	VHR2.5T700U			2.5
9	VHR3T700U			3
10	VHR2T500S	500	SACAROSA	2
11	VHR2.5T500S			2.5
12	VHR3T500S			3
13	VHR2T600S	600		2
14	VHR2.5T600S			2.5
15	VHR3T600S			3
16	VHR2T700S	700		2
17	VHR2.5T700S			2.5
18	VHR3T700S			3

Tabla 2. Sólidos de los óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos por la vía evaporación previa en el método de la combustión, con sus respectivas variables.

No. De sólido	Nomenclatura	Temperatura [°C]	Combustible	Relación Mn/Al
19	VER2T600U	600	UREA	2
20	VER2.5T600U			2.5
21	VER3T600U			3
22	VER2T600S		SACAROSA	2
23	VER2.5T600S			2.5
24	VER3T600S			3

*A manera de ejemplo, la nomenclatura VHR2T500U denota un sólido obtenido por vía húmeda (VH) con relación molar Mn/Al=2 (R2) a una temperatura de combustión de 500°C (T500) empleando como combustible urea (U). De igual forma la nomenclatura VER2T600S denota un sólido obtenido vía evaporación previa (VE) con relación molar Mn/Al=2 (R2) a una temperatura de combustión de 600°C (T600) empleando como combustible sacarosa (S).

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) se puede analizar el grado de reducibilidad de los catalizadores. La medición del consumo de hidrógeno en función de la temperatura permite obtener el denominado termograma de TPR. Las mediciones de TPR de los sólidos analizados (30mg) se realizaron en un equipo BELCAT-B (BEL Japan), que cuenta con un reactor de cuarzo de forma de U, un horno con controlador de temperatura y un detector de conductividad térmica (TCD). El análisis se realizó con un flujo continuo (25mL/min) de una mezcla 3% H₂/Ar, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 700°C. En las condiciones de operación el TCD registró el consumo de hidrogeno (Gutiérrez, 2013).

Algunos de los sólidos obtenidos en la síntesis se sometieron a pruebas catalíticas para la combustión de hollín y eliminación simultánea de NO. Para la evaluación catalítica se utilizó el sistema de reacción que consiste de cilindros de mezcla de gases, controladores de flujo másico para cada gas o mezcla de gases, de un horno y de diversos equipos para la detección de los efluentes. El CO se detectó en un analizador de gases de combustión marca KANE modelo 900 plus, los NO_x se detectaron en un analizador marca Thermo Scientific modelo 42i-HL y el CO₂ se detectó en un espectrómetro de masas marca HIDEN Analytical modelo HPR-20. En cada experimento el sólido evaluado se calentó desde la temperatura ambiente hasta 650 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en presencia de una mezcla compuesta por 1000 ppm de NO, 10% de O₂ y He como gas de arrastre, en un flujo total de 200 cm³/min (Kumar *et al.*, 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los difractogramas de la serie uno donde los sólidos fueron preparados a 500 °C, en esta serie se tienen picos de menor intensidad comparados con los picos de los difractogramas de la serie dos, los cuales se muestran en la Figura 2 donde los sólidos fueron preparados a 600 °C, así mismo los sólidos de la Figura 3 muestran picos aún más intensos que los dos anteriores, ya que estos se prepararon a una temperatura de 700 °C.

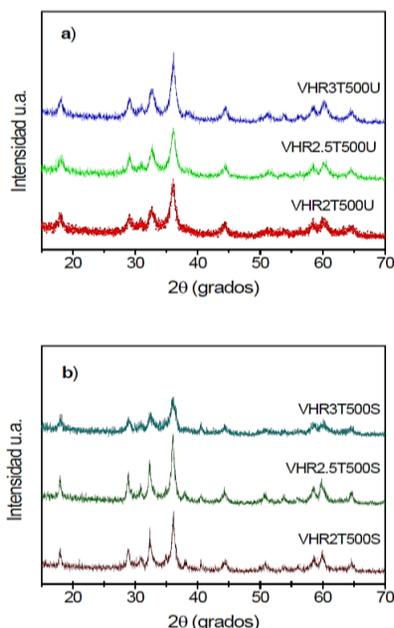


Figura 1. Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos MnAl(O) con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía húmeda a 500°C. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.

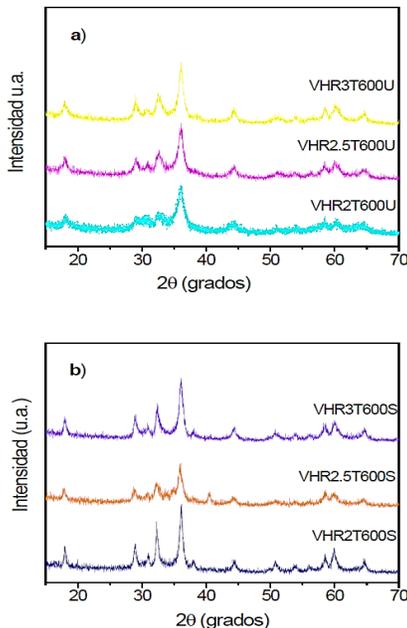


Figura 2. Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos MnAl(O) con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía húmeda a 600°C. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.

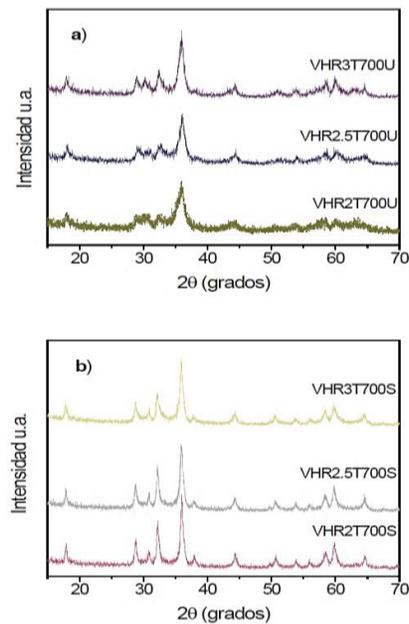


Figura 3. Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos MnAl(O) con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía húmeda a 700°C. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.

Lo cual permite afirmar que a una mayor temperatura se tienen picos más intensos y definidos. Se observa que los difractogramas de las tres series muestran picos muy similares, los cuales se presentan en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ); por lo que se tienen dos tipos de estructuras cristalinas, los picos en 18, 31, 36, 44, 59 y 65 (2θ) se atribuyen a tener la estructura cristalina cubica que pertenece a la galaxita y los picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 51, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ) se atribuyen a tener la estructura cristalina tetragonal (Shafiekhani *et al.* 2013). Con las tres relaciones molares se tienen los mismos resultados, por ello, posteriormente se hace un análisis del efecto de la relación molar. Se tienen resultados muy similares sin importar el tipo de combustible, para poder afirmar esto, posteriormente se hicieron comparaciones para estudiar el efecto de las variables restantes en los óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos.

En la Figura 4 se presentan los difractogramas de los sólidos obtenidos en una cuarta serie, estos sólidos se prepararon a una temperatura de combustión de 600°C por la vía evaporación previa con ambos combustibles. Se observan resultados muy similares a los anteriores, por lo que la temperatura no interviene en los resultados de la síntesis de los óxidos mixtos MnAl(O). En los difractogramas se observa que la vía de síntesis no interviene en la estructura cristalina de los sólidos, para afirmarlo, posteriormente se analiza el efecto de las vías de síntesis sobre las estructuras de los sólidos, ya que siguen presentando picos muy similares a los de las series anteriores (Figuras 1, 2 y 3), los cuales se

presentan en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ); se atribuyen a tener la estructura cristalina cubica que pertenece a la galaxita $MnAl_2O_4$ y los picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 51, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ) se atribuyen a tener la estructura cristalina tetragonal Mn_3O_4 (Shafiekhani *et al.* 2013). Además se afirma la hipótesis donde el efecto de la relación molar puede seguirse teniendo la hipótesis de que tampoco interviene para esta vía de síntesis, ya que se tiene los mismos picos y con las mismas intensidades.

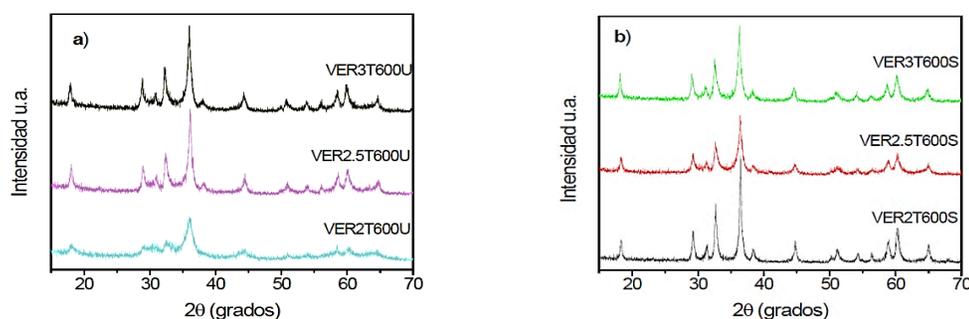


Figura 4. Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos $MnAl(O)$ con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía evaporación previa a $600^\circ C$. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.

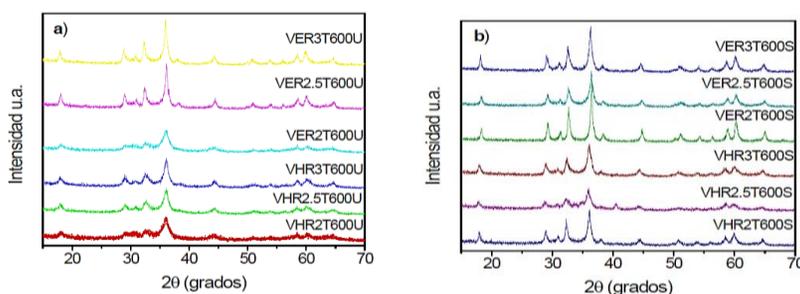


Figura 5. DRX- Comparación de vías (húmeda y evaporación previa), a) óxidos mixtos $MnAl(O)$ con combustible urea y con las dos vías de síntesis en las tres relaciones molares Mn/Al . b) óxidos mixtos $MnAl(O)$ con combustible sacarosa y con las dos vías de síntesis en las tres relaciones molares Mn/Al .

La Figura 5 muestra los DRX donde se analiza el efecto de ambas vías de síntesis sobre las estructuras cristalinas de los óxidos mixtos $MnAl(O)$ obtenidos, a una temperatura de combustión promedio de $600^\circ C$. En la Figura 5a) se tienen los difractogramas de los sólidos preparados con urea por las dos vías de síntesis y las tres relaciones molares correspondientes, como se puede observar todos los sólidos siguen presentando los mismos picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ); por lo tanto se tienen las mismas dos estructura cristalinas: $MnAl_2O_4$ y Mn_3O_4 , por lo que la vía de síntesis no influye en los resultados de los sólidos obtenidos. En la Figura 5b) se tienen los difractogramas de los sólidos preparados con sacarosa con las dos vías de síntesis y las tres relaciones molares, estos sólidos siguen presentando los picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ). Afirmando que la vía de síntesis no influye en los resultados de los sólidos obtenidos para ambos combustibles. Debido a esto, se hace una última comparación del efecto del combustible por la vía húmeda, a una sola relación molar y a una sola temperatura de combustión. La Figura 6 muestra los difractogramas para la comparación de urea con sacarosa por la vía húmeda, a una temperatura de $600^\circ C$ y una relación molar de 3. Se puede notar que en ambos combustibles se siguen presentando los mismos picos, con la diferencia que con la sacarosa se tienen picos más definidos, esto quiere decir que con este combustible se tiene una mayor cristalinidad.

Los difractogramas a temperaturas de 600 y 700 °C por ambas vías, presentan picos más definidos, por lo que estas comparaciones permiten afirmar que todas las variables en los rangos establecidos no influyen en los resultados de los sólidos obtenidos. Debido a ello se tomó un difractograma al azar (Figura 7) de los obtenidos y se comparó con otro reportado en la literatura donde se presentan los difractogramas de síntesis de nuevos compuestos $Mn_{0.83}Fe_{0.21}Al_{1.96}O_4$ (Shafiekhani *et al.* 2013), presentando ángulos de difracción muy similares, los cuales son en 18, 31, 36, 44, 59 y 65 (2θ), pertenecientes a la estructura cristalina cubica de $MnAl_2O_4$; los otros ángulos de difracción presentes se ubican en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 51, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ) y son muy similares a los mencionados en la literatura (Shafiekhani *et al.* 2013), por lo que se atribuyen a tener la estructura cristalina Mn_3O_4 .

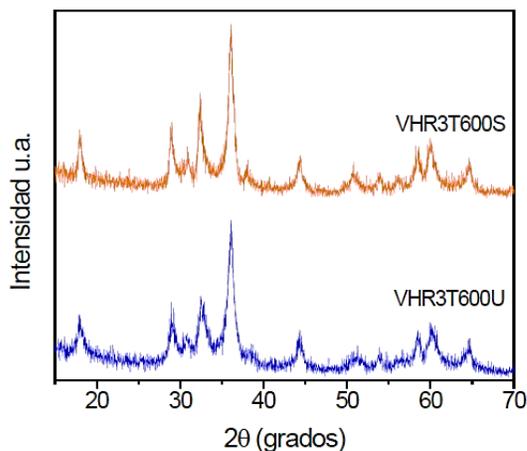


Figura 6. DRX- por la vía húmeda a 600°C y las tres relaciones molares Mn/Al. Comparación de combustible (urea y sacarosa)

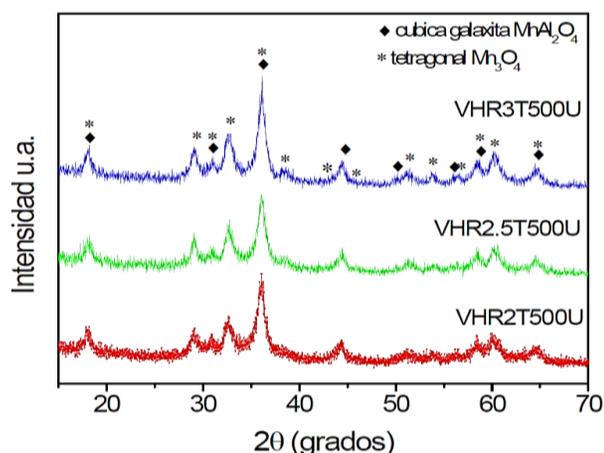


Figura 7. DRX de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de la combustión a 500°C por la vía húmeda y como urea. Indica la estructura cristalina cubica galaxita $MnAl_2O_4$ (◆) y estructura cristalina tetragonal Mn_3O_4 (*)

Esto hace ser al método de la combustión una mejor alternativa para la obtención de óxidos mixtos MnAl(O), siendo un método de bajo costo, sencillo y con tiempos cortos de combustión ya que se obtienen los mismos óxidos mixtos que por algún otro método largo, complicado y costoso. Las isotermas de adsorción-desorción que presentan los óxidos mixtos analizados (VHR2.5T600U y VHR2.5T600S) se muestran en la Figura 8, como se observa, la histéresis que presentan los dos sólidos MnAl(O) son de tipo H3, correspondiente a sólidos, consistiendo de agregados o aglomerados de partículas, uniformes o no en su tamaño o forma. Este tipo de histéresis se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativa alta cercana a la presión de saturación (Rouquerol *et al.* 1994), por lo que el combustible no influye en los resultados de las isotermas de adsorción-desorción.

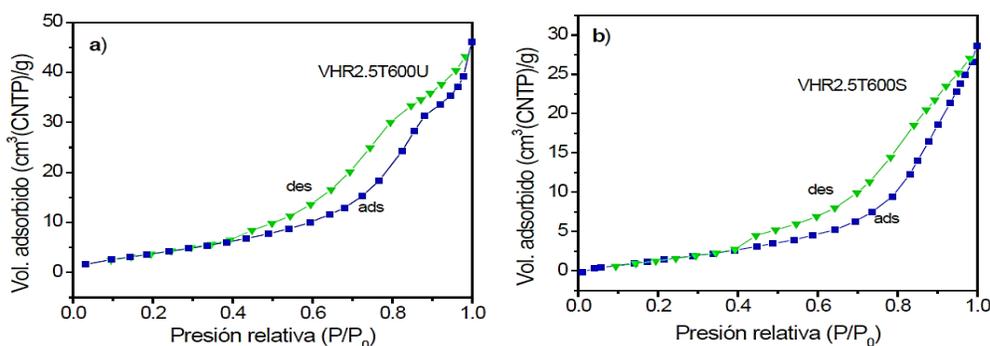


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos MnAl(O), síntesis por vía húmeda, con Relación Molar de 2.5, a T combustión de 600 °C. a) combustible urea. b) combustible sacarosa.

En la Figura 9a) se tiene una distribución de poro de 2.5 a 15nm, comparado con la Figura 9b) se tiene una distribución de tamaño de poro de 5 a 17.5nm, por lo que resultan muy similares, teniendo en ambos casos sólidos mesoporosos (Rouquerol *et al.* 1994). Por lo que el combustible de la síntesis no afecta en el tamaño de poro. En la Tabla 3 se señalan los valores obtenidos a través del análisis de fisisorción de N₂ para el soporte analizado por el método BET.

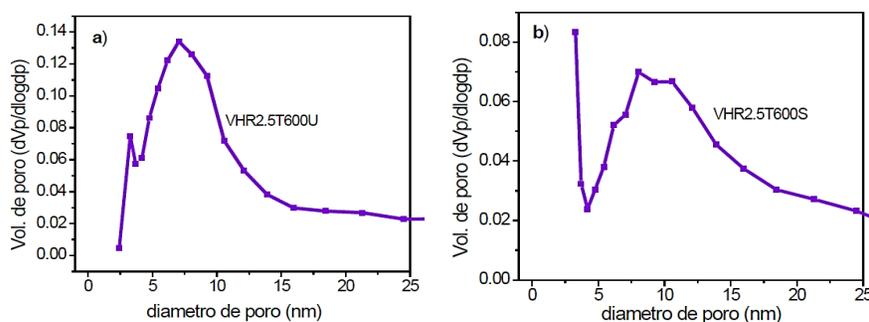


Figura 9. Método BET. Gráficas del diámetro de poro de óxidos mixtos MnAl(O) sintetizados por la vía húmeda, con una temperatura de combustión de 600 °C y una relación molar Mn/Al de 2.5. a) con combustible urea. b) con combustible sacarosa.

En base a estos resultados el tipo de combustible no influye en los resultados de la síntesis de óxidos mixtos. Se tiene una isoterma de adsorción-desorción del tipo IV con histéresis del tipo H3, con mesoporos ya que su anchura está comprendida entre 2 a 50nm.

Tabla 3. Óxidos mixtos MnAl(O) caracterizados por el método BET.

Óxidos mixtos	Área BET [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro [nm]
VHR2.5T600U	17.2	0.07	15.51
VHR2.5T600S	10.5	0.04	16.03

La cantidad de consumo de hidrógeno de la reducción de Mn de los diferentes sólidos preparados por el método de la combustión se resume en la Tabla 4. En la Tabla 5 se puede observar con claridad los resultados de cada sólido sometido a las pruebas catalíticas. En base a estos resultados los sólidos preparados con sacarosa (VHR2.5T600S y VHR3T600S) resultan ser una mejor opción para usarse como catalizadores en la eliminación simultánea de hollín y óxido nítrico, ya que se tienen resultados tentativos dentro del rango de operación de los motores diésel, a diferencia de los sólidos sintetizados con urea, requieren temperaturas mayores al rango de operación de dichos motores para la conversión de los NO_x, lo que no los hace ser una buena alternativa como catalizadores para la eliminación

simultánea de hollín y óxido nítrico. Además que se comprobó que los óxidos mixtos si tienen buenos resultados de selectividad, ya que el sólido sin catalizador a una temperatura de 620°C tiene una selectividad del 49% y con catalizador a una temperatura desde 330°C se encuentra en un rango de selectividad del 99-100%. Por otro lado el sólido sin catalizador a una temperatura de 420°C tiene una eliminación de NO_x de apenas 0.22%, el sólido con catalizador a una temperatura de 333°C presenta una eliminación de NO_x del 3.72%.

Tabla 4. Propiedades de reducción de los óxidos mixtos MnAl(O).

Sólido	T _{inicio} [°C]	T _{máx} [°C]
VHR2.5T600U	310	505
VHR2.5T600S	300	460
VER2.5T600U	310	460
VER2.5T600S	300	480

Tabla 5. Temperatura máxima a la cual se produce la formación de CO₂ y conversión de NO_x.

Catalizador	Formación de CO ₂		Conversión de NO _x	
	T _{máx} [°C]	Selectividad CO ₂ [%]	T _{máx} [°C]	X [%]
Hollín sin catalizador	620	49	420	0.22
VHR2.5T600U	472	99.6	473	4.68
VHR2.5T600S	439	99.9	333	3.72
VHR3T600U	456	100	460	5.93
VHR3T600S	462	99.9	373	8.66

La Figura 10 presenta los perfiles de TPR de los sólidos MnAl(O) con cada combustible; la temperatura máxima de los sólidos VHR2.5T600U, VHR2.5T600S, VER2.5T600U, VER2.5T600S es de 505, 460, 460 y 480 °C respectivamente, lo cual sugiere que en los cuatro sólidos el Mn reducible podría ser de tipo Mn₃O₄, lo que confirma una de las estructuras cristalinas en los resultados de la caracterización de DRX. En las Figuras 10a) y 10b) los termogramas de los sólidos sintetizados por el método de la combustión con urea, presentan cuatro picos de reducción, en los cuales a una temperatura de inicio de 310 °C el Mn se reduce de Mn⁺⁷ a Mn⁺²; mientras que los termogramas de los sólidos sintetizados por el método de la combustión con sacarosa, presentan tres picos de reducción, en los cuales a una temperatura de inicio de 300 °C el Mn se reduce de Mn⁺⁷ a Mn⁺³, por lo que en los cuatro sólidos se tienen las estructuras MnAl₂O₄ con el Mn en estado de oxidación de +2 y, la estructura Mn₃O₄ con el Mn en estado de oxidación de +2, +3 (McKenzie, 1971). Debido a estos resultados se confirma que se tienen dos estructuras cristalinas. En la Figura 11 se observa la oxidación de hollín de cada sólido, el hollín sin catalizador. Los efluentes de la reacción como CO, CO₂ y NO_x se analizaron a la salida del reactor.

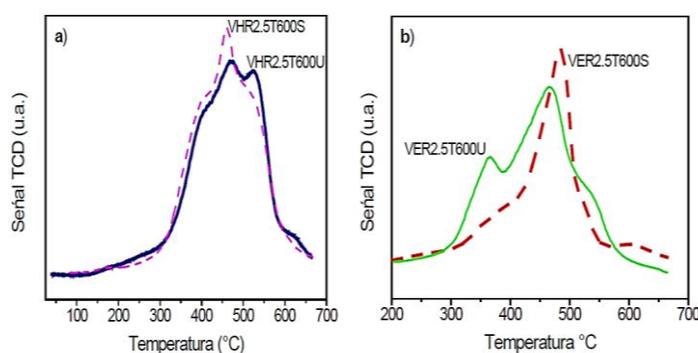


Figura 10. Termograma de óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos a una T_{combustión}=600 °C, a) sin evaporación (urea y sacarosa) b) evaporación (urea y sacarosa).

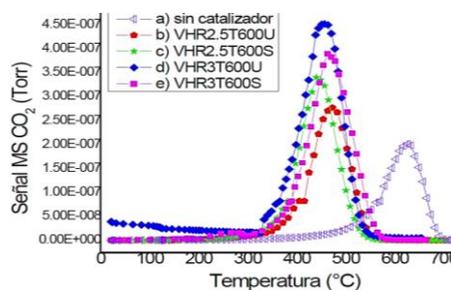


Figura 11. Rendimiento en la combustión de hollín. Muestra los perfiles de formación de CO₂. a) Hollín sin catalizador, y con catalizador b) VHR2.5T600U, c) VHR2.5T600S, d) VHR3T600U, e) VHR3T600S.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron óxidos mixtos MnAl(O) mediante el método de combustión, el cual es un método rápido y con bajos costos de operación, a comparación de otros métodos convencionales. El combustible determina la cantidad de energía liberada en forma de calor, el cual es aprovechado para la mezcla de los precursores $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, y entonces formar los óxidos mixtos. En la caracterización de DRX se presentaron dos estructuras cristalinas, pertenecientes a la galaxita y la tetragonal. Los parámetros variados (relación molar Mn/Al, combustible, vía de síntesis y finalmente la temperatura de combustión) no intervinieron en los resultados, ya que en todos los difractogramas se presentaron los mismos ángulos de difracción, con la única diferencia que a mayor temperatura y con combustible sacarosa se tienen picos más definidos.

En la caracterización de fisisorción de N_2 se tienen isotermas del tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, los resultados de los sólidos obtenidos presentan un tamaño de poro de 12.5nm, lo que confirma que son mesoporosos. Se tiene histéresis del tipo H3, la cual se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Se tiene un área BET de 10 a $17\text{m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de 0.04 a $0.07\text{cm}^3/\text{g}$. En la caracterización de reducción a temperatura programada, los sólidos obtenidos con urea presentan cuatro estados de reducción, mientras que los sólidos obtenidos con sacarosa presentan tres estados de reducción, por lo que en esta técnica, la variación del combustible, si afecta la síntesis de los óxidos mixtos.

En las pruebas catalíticas, los óxidos mixtos seleccionados para la eliminación simultánea de hollín y NO_x , presentaron en un rango de temperaturas de 330 a 550 °C para la oxidación del hollín, una selectividad del 99 al 100%, y en la reducción de NO_x se presentaron en un rango de temperaturas de 330 a 470 °C con un porcentaje de conversión de hasta 8.66%. Se observa que sin catalizador, el hollín presenta en la oxidación a la temperatura de 620 C una selectividad de apenas 49%, y en la reducción de NO_x a la temperatura de 420 °C alcanza la conversión de 0.22%. Por lo que los óxidos mixtos obtenidos en la síntesis por el método de la combustión, son de gran utilidad como catalizadores para la oxidación del hollín, pero por otro lado, no se tiene una buena eficiencia para la reducción de los NO_x , ya que se tienen conversiones muy bajas.

REFERENCIAS

- Amestoy A. J. (2009). El Planeta tierra en peligro (Calentamiento Global, Cambio Climático, Soluciones). 1ª Ed. Club Universitario, p.73–75
- Bulbulian G. S. (2003). Síntesis de silicatos de litio generadores de tritio por un método modificado de combustión. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Dávila V., Lima E., Bulbulian S., Bosch P., (2008). Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. Elsevier. Microporous and mesoporous Materials, 107: 240-246.
- García D. V. (2005). Nuevos compuestos tipo hidrotalcita sintetizados por combustión: su efecto memoria. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México.
- Gutiérrez G. M. (2013). Efecto de la adición de tungsteno en la preparación de catalizadores bimetalicos NiMoP/y-Al₂O₃-Si para hidrosulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dibenzotiofeno. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.
- Hwang T., Wu Y., Wan J.J., Tsai S. (2004). Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. Materials Science and Engineering: B., 111: 49-56.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2013). Contaminantes criterio. SEMARNAT. México, D.F. Recuperado el 7 de mayo del 2015, de <http://www.inecc.gob.mx/calibre-indicadores/523-calibre-cont-criterio>

Kumar P.A., Tanwar S. B., Russo N., Fino D. (2012). Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers. Elsevier. Chemical Engineering Journal, 207-208: 259-263.

McKenzie, R. M. (1971). The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. Mineralogical magazine, 38: 493-502.

Rodríguez F. (2013). Gases contaminantes en los motores diésel. Publicamion. México, D.F. Recuperado el 4 de mayo del 2015, de <http://www.publicamion.com.co/revista/editorial.html>

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. (1994). Adsorption by powders and porous solids, principles methodology and applications. 1ª Ed. Academic Press, p.18-23.

Shafiekhani A., SaeidFirozeh H. (2013). Influence of FeMnAl₂O₄ and synthesis of novel compound Mn_{0.83}Fe_{0.21}Al_{1.96}O₄. Elsevier. Physica B. Condensed Matter, 421: 123.

Sandoval, M. D., Gaona J. S., Caneiro, A. (2008). Síntesis y caracterización de hexaferrita de bario por el método de combustión. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 28: 4-9.

Zhang Z., Mou Z., Yu P., Zhang Y., Ni Xianzi. (2007). Diesel soot combustion on potassium promoted hydrotalcite-based mixed oxide catalysts. Elsevier. Catalysis communications, 8: 1621-1623.