

Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# **EFFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE MANGANESO Y CERIO PARA EL PROCESO dDiNOx**

Autor:  
**JERAI SÁNCHEZ ROBLES**

Directores:  
**ASIER ARANZABAL MAIZTEGI  
MARÍA PILAR GONZÁLEZ MARCOS**

## ÍNDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Óxidos de nitrógeno.....	2
1.2. Dioxinas y furanos .....	3
1.3. Eliminación catalítica simultánea de NO <sub>x</sub> y PCDD/F .....	4
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>6</b>
<b>3. Materiales y Métodos .....</b>	<b>7</b>
3.1. Preparación del Catalizador .....	7
3.1.1. Co-precipitación.....	7
3.1.2. Sol-gel .....	7
3.1.3. Impregnación .....	8
3.2. Caracterización físico-químico de los catalizadores.....	8
3.2.1. Composición química .....	8
3.2.2. Propiedades texturales.....	8
3.2.3. Estructura cristalina.....	8
3.2.4. Propiedades redox .....	9
3.2.5. Propiedades ácidas .....	9
3.3. Sistema experimental .....	9
3.3.1. Sistema de alimentación.....	10
3.3.3. Sistema de análisis .....	12
3.3.3.1. Medición de compuestos orgánicos clorados .....	12
3.3.3.2. Medición de compuestos inorgánicos no-clorados .....	12
3.4. Procedimiento de reacción.....	13
<b>4. Resultados y Discusión.....</b>	<b>14</b>
4.1. Caracterización de los catalizadores .....	14
4.1.1. Composición química y propiedades texturales.....	14
4.1.2. Estructura cristalina.....	17

4.1.2.1	Catalizadores máxicos.....	17
4.1.2.2	Catalizadores soportados .....	19
4.1.3	Propiedades redox.....	20
4.1.3.1	Catalizadores máxicos.....	21
4.1.3.2	Catalizadores soportados .....	23
4.1.4	Propiedades ácidas .....	24
4.1.4.1	Catalizadores máxicos.....	24
4.1.4.2	Catalizadores soportados .....	25
4.2	Comportamiento catalítico en los catalizadores .....	26
4.2.1	Efecto del método de preparación de los catalizadores de $MnO_x$ - $CeO_2$ en el proceso dDiNOx .....	26
4.2.2	Subproductos derivados de la reducción del NO y la oxidación del o-DCB .....	29
4.2.3	Desactivación e influencia del $H_2O$ en el catalizador 85Mn-15Ce preparado por co-precipitación .....	38
<b>5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>43</b>
<b>6.</b>	<b>Nomenclatura .....</b>	<b>44</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>46</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

El mundo en el que vivimos está marcado por una economía basada en el consumo, la cultura de usar y tirar. La globalización, el aumento de la población y del Producto Interior Bruto (PIB) han dado lugar a un incremento del consumo de todo tipo de bienes y servicios, los cuales han originado un aumento global del volumen de residuos sólidos urbanos (RSU) generados por la sociedad.

Los residuos sólidos urbanos se definen en la Ley de Residuos, Ley 22/2011 ([www.boe.es](http://www.boe.es)), como los generados en los domicilios particulares, comercios, oficinas y servicios, así como todos aquellos que no tengan la calificación de peligrosos y que por su naturaleza o composición puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades. Los RSU engloban a diferentes tipos de materiales como pueden ser plásticos, vidrios, metales, etc., aunque la mayor parte de su contenido está compuesto por materia orgánica.

La problemática que supone la gran cantidad de RSU generados ha fomentado un aumento en el número de investigaciones enfocadas a su correcta gestión y así disminuir la cantidad depositada en los vertederos con el consiguiente ahorro en la emisión de gases contaminantes que supondría. Por esa razón, la Directiva europea de recogida de residuos (Directiva 2008/98/CE) establece que la mejor opción de gestión de los RSU es la prevención, seguida de la reutilización, el reciclado, otras formas de valorización y, por último, la destrucción.

Debido al impacto ambiental que suponen, desde hace unos años se impulsan campañas para un uso más responsable de los residuos, especialmente enfocado a su reutilización o reciclado, lo cual ha favorecido la disminución de la generación de RSU desde 2007 hasta ahora. Europa, en 2017, generó 486 kg por habitante, lo que supone casi 40 kg menos por habitante que en 2007. Además, de todos los RSU generados, el 98% fueron tratados, de los cuales el 31% se reciclaron, el 17% se utilizaron para compostaje, el 28% se incineraron y el resto se depositaron en vertederos. En España, los índices son peores: el 54% de los RSU tratados se deposita en vertederos (Eurostat, 2017).

La deposición de grandes cantidades de RSU en los vertederos genera grandes emisiones de gases de efecto invernadero, debido a la descomposición de la materia orgánica. Por eso, los vertederos requieren grandes extensiones de tierra inhabitada, ya que provocan olores desagradables y la proliferación de agentes transmisores de enfermedades. Además, provocan acumulación de compuestos tóxicos y filtración a las capas subterráneas de agua.

Ante esta situación, la incineración se postula como una alternativa de gestión de los residuos no reutilizables ni reciclables aprovechando su poder calorífico para producir energía útil o aprovechable, como puede ser el caso de energía eléctrica y/o energía térmica. Este proceso se conoce como revalorización energética de los residuos y desde Europa se está fomentando su uso debido a que reduce un 90% el volumen de los RSU y permite abastecer a parte de la población con la energía producida. Por ejemplo, el 1 de Julio de 2019 se pondrá en marcha una nueva planta incineradora en Zubieta (Donostia) que prevé generar 180.000 MWh al año que supone abastecer de energía a la mitad de la población de San Sebastián (GHK, 2016). Además, la incineración permite estar cerca de los núcleos urbanos, disminuyendo las emisiones de gases contaminantes provenientes del sistema de transporte de los residuos. El avance tecnológico de la incineración es impulsado por legislaciones que limitan cada vez más los valores de emisión de los contaminantes, ya que la combustión de los RSU genera emisiones de gases contaminantes produciendo un gran impacto en el medio ambiente.

Los gases procedentes de la combustión de los residuos están compuestos mayoritariamente por H<sub>2</sub>O (vapor), N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, además de partículas (cenizas y metales) y gases contaminantes, como pueden ser óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), gases ácidos (SO<sub>2</sub>, HF, HCl), hidrocarburos de diferentes naturaleza, compuestos orgánicos volátiles (COV), dioxinas (PCDD) y furanos (PCDF).

Para cumplir la ley vigente (Directiva 2008/98/CE), es necesaria una búsqueda de procesos alternativos más eficientes para la línea de depuración de los gases contaminantes. En este trabajo se propone un proceso alternativo para la eliminación de NO<sub>x</sub>, dioxinas y furanos, que son dos de los compuestos cuya emisión produciría grandes daños al medio ambiente.

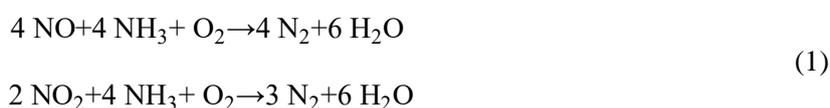
### 1.1. ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Los óxidos de nitrógeno son un grupo de gases que engloban al óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Las fuentes de nitrógeno para la formación de los NO<sub>x</sub> durante la incineración de los RSU son el N<sub>2</sub> atmosférico y el nitrógeno contenido en los residuos. Sin embargo, la temperatura del horno de incineración no es lo suficientemente alta como para llevar a cabo la oxidación del N<sub>2</sub> atmosférico, en consecuencia, los NO<sub>x</sub> formados durante la reacción se asocian principalmente al nitrógeno contenido en los residuos (Skalska y cols., 2010).

La emisión de los NO<sub>x</sub> está regulada por la Directiva europea 2008/98/CE con un límite de 200 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub> debido a sus efectos nocivos tanto para la salud como para el medio ambiente. El NO es una sustancia tóxica y corrosiva para la piel y el tracto respiratorio; además, su inhalación prolongada puede causar graves problemas en el sistema inmune y el pulmón. Respecto al impacto ambiental, la emisión de NO<sub>x</sub> produce smog fotoquímico, ya que en presencia de otros contaminantes interfiere en las reacciones de formación del ozono. Por otro lado, es un precursor de la formación de partículas de nitrato, que conlleva la formación de ácidos (HNO<sub>3</sub>) que da origen a la lluvia ácida.

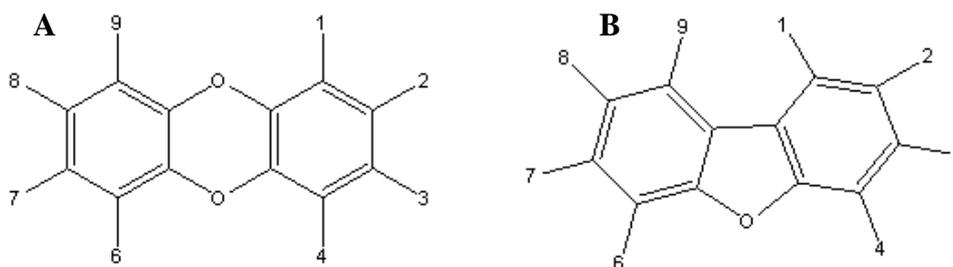
La forma tradicional de eliminar los NO<sub>x</sub> en las incineradoras de RSU consiste en la reducción dentro del propio horno, añadiendo un agente reductor (urea o NH<sub>3</sub>) que reacciona con los NO<sub>x</sub>. Esta técnica, denominada reducción no catalítica selectiva (NSCR) producía conversiones del 60-80% (IPPC, 2011) y para obtener un mayor rendimiento se requiere la adición de más agente reductor, que conlleva producir emisiones de amoníaco, también restringidas por ley a 10-15 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub> (Directiva 2008/98/CE). Debido a los cada vez más estrictos límites de emisión y a la baja conversión de NO<sub>x</sub> obtenida por la baja homogeneidad alcanzada en el horno se tiende a incorporar tecnología catalítica para la reducción de los NO<sub>x</sub> por medio de la reducción catalítica selectiva (SCR).

El proceso catalítico SCR consiste en agregar NH<sub>3</sub> a la corriente de gas residual, en medio oxidante, que reacciona con los NO<sub>x</sub> sobre la superficie de un catalizador generando exclusivamente N<sub>2</sub> y vapor de agua, alcanzando conversiones muy superiores a las obtenidas mediante la reducción no catalítica. Industrialmente, se utilizan catalizadores cerámicos como es el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que actúa como soporte y al que se le añade óxido de vanadio (VO<sub>x</sub>) como fase activa promovida por óxido de wolframio (WO<sub>x</sub>) u óxido de molibdeno (MoO<sub>x</sub>).



## 1.2. DIOXINAS Y FURANOS

Las dioxinas (PCDD), Figura 1A, cuyo nombre genérico es policlorodibenzodioxinas, están formadas por un núcleo de dos anillos de benceno unidos por dos átomos de oxígeno en el cual puede haber como sustitutos de uno a ocho átomos de cloro. En cambio, los furanos (PCDF), Figura 1B, policlorodibenzofuranos, presentan la misma estructura que las dioxinas, con la única diferencia que los anillos de benceno están unidos por un oxígeno y un enlace carbono-carbono. Estos compuestos presentan una toxicidad muy elevada incluso en bajas concentraciones, causando efectos nocivos sobre la salud humana, afectando a órganos, sistema inmune e hígado, llegando incluso a provocar cáncer. Además, las PCDD/F se liberan a la atmósfera en forma de partículas minúsculas, siendo adsorbidas por los suelos y persistiendo durante mucho tiempo en el ambiente y acumulándose en los organismos.

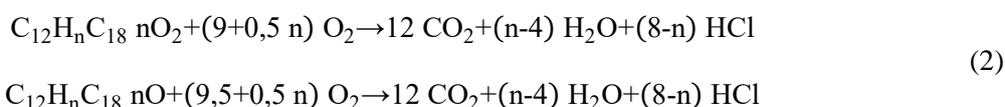


**Figura 1.** Estructura química de A) Dioxinas (PCDD) y B) Furanos (PCDF).

La formación de PCDD/F se debe a la incineración de compuestos plásticos en la cámara de combustión. Sin embargo, su concentración se ve aumentada a lo largo de la línea de depuración de gases debido a la síntesis denominada *novo*, que tiene lugar en un rango de temperaturas de 200-400 °C y en presencia de una fuente de carbono y un metal que actúa como catalizador (McKay, 2002). Pese a que se toman todas las medidas necesarias en la caldera de combustión para minimizar la formación de PCDD/F, se suele superar el límite de emisión fijado en 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, siendo necesario un equipo adicional para la correcta depuración.

El método más utilizado para la eliminación de dioxinas y furanos es la adsorción, siendo el carbono activado (CA) el adsorbente más utilizado en configuración tanto de lecho fijo como fluidizado. Sin embargo, esta tecnología presenta el inconveniente de no destruir el contaminante y generar un residuo sólido adicional cuyo tratamiento se debe gestionar.

Existen investigaciones en las que se ha determinado que la concentración de dioxinas y furanos a la salida del reactor catalítico de SCR es menor que a la entrada (Wang y cols., 2007; Liu y cols. 2012). Esto se debe a las buenas propiedades que presenta el catalizador comercial (VO<sub>x</sub>/WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>) para la oxidación catalítica total (CTO) de las PCDD/F a CO<sub>2</sub>, HCl y vapor de agua.



Es por ello que, en este trabajo, se propone la eliminación simultánea de NO<sub>x</sub>, dioxinas y furanos sobre un mismo catalizador. Esto tendría como principales ventajas que la eliminación de estos compuestos, que actualmente se realiza por separado, se haría en una única etapa.

### 1.3. ELIMINACIÓN CATALÍTICA SIMULTÁNEA DE NO<sub>x</sub> Y PCDD/F

En los últimos años, se han publicado investigaciones en las que se ha observado que la utilización de los catalizadores SCR permite la oxidación de compuestos orgánicos clorados (Finocchio y cols., 2011; Gallastegi-Villa y cols., 2015), aunque muy pocos se han realizado a nivel de laboratorio debido a su alta complejidad. Por ese motivo, la gran mayoría de las investigaciones estudian exclusivamente la oxidación de hidrocarburos clorados en presencia de catalizadores VO<sub>x</sub>/WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> para SCR (Bertinchamps y cols., 2007; Wu y cols., 2012).

El VO<sub>x</sub> se emplea como fase activa debido a la variedad de estados de oxidación del vanadio (de +2 a +5) y por su variedad estructural (Wachs y cols., 2003; khodakov y cols., 1999); y el TiO<sub>2</sub>, utilizado como soporte, es ideal para obtener una alta dispersión de VO<sub>x</sub> (Gallastegi-Villa, 2016).

El trabajo realizado por Gallastegi-Villa y cols. (2015) demuestra la posibilidad de realizar la reducción de NO<sub>x</sub> y la oxidación de PCDD/F conjuntamente, en el proceso denominado dDiNO<sub>x</sub>. Este proceso se lleva a cabo en un único reactor catalítico empleando catalizadores basados en VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. La reducción de NO<sub>x</sub> mediante SCR es ampliamente estudiada, por lo que se sabe que la formación de N<sub>2</sub> esta favorecida con temperaturas en torno a 150-300 °C (Forzatti y cols., 2012; Roy y cols., 2009). En cambio, a alta-media temperatura se ve favorecida la generación de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO. En el caso contrario, la oxidación PCDD/F se ve favorecida con una temperatura más elevada presentando el inconveniente de que la conversión máxima de ambos compuestos no coincide en el mismo rango de temperatura. Además, la formación de NO<sub>2</sub> a baja temperatura tiene un efecto beneficioso en la CTO, mientras que a temperatura media-alta ocasiona un efecto contrario debido a que el NH<sub>3</sub> compite por los centros activos del catalizador.

En un intento de búsqueda de catalizadores con mayor actividad y con una menor temperatura de operación se ha enfocado el estudio hacia los catalizadores basados en metales de transición, concretamente los óxidos de manganeso (MnO<sub>x</sub>). Xu y cols. (2013) consiguieron convertir totalmente el NO a 80 °C, siendo este resultado beneficioso para evitar el aporte de calor necesario al lecho catalítico y además evitando la ruta de síntesis *novo*.

El Mn es un elemento multivalente que forma diversos óxidos estables, los cuales presentan excelentes propiedades redox (Kaptejin, 1994). Además, la actividad se ve incrementada en presencia de un segundo metal como puede ser el Ce, debido a los efectos sinérgicos resultantes de las influencias electrónicas y estructurales, así como aumentando la movilidad del oxígeno (Yao y cols., 2013).

Los catalizadores basados en los óxidos de Mn y Ce presentan buenas propiedades tanto para la reducción del NO<sub>x</sub> como para la oxidación PCDD/F, aunque casi todos los trabajos existentes estudian independiente el comportamiento del catalizador para el proceso de SCR (Liu y cols., 2016) y CTO (Xingyi y cols., 2009; Zhao y cols., 2014). Gallastegi-Villa (2016) propuso la utilización del catalizador MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> para el proceso dDiNO<sub>x</sub>, obteniendo una excelente actividad debido a la formación de una disolución sólida entre el Ce y el Mn. Varios autores (Hong y cols., 2017; Qi y cols., 2003; Yao y cols., 2017) defienden que las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento catalítico de los catalizadores basados en MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> dependen en gran medida del método de preparación utilizado y de la relación molar de Mn y Ce.

El estudio del método de preparación está relacionado con la búsqueda de catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  con mayores áreas específicas, lo cual repercute en mayor superficie de contacto entre el gas de reacción y el catalizador, lo que puede promover la actividad catalítica (Liu y cols., 2016). Además, una mayor interacción entre Mn y Ce mejora la reducibilidad de los óxidos y el aumento de la cantidad de  $\text{Mn}^{4+}$  y oxígeno activado, que son favorables para la formación de  $\text{NO}_2$  (Zhao y cols., 2014) a baja temperatura lo cual repercute favorablemente en la reacción de oxidación debido al mayor poder oxidante de esta especie en comparación con el oxígeno.

La actividad catalítica no sólo se ve afectada por el método de preparación sino que también está directamente relacionada con la carga de ambos metales. Esto puede desempeñar un papel fundamental en la morfología final del catalizador, los estados de oxidación final de los metales y las propiedades ácidas (Liu y cols., 2016).

Debido a esto, el presente Trabajo de Grado, realizado con el grupo Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), tiene como objetivo centrarse en la eliminación conjunta de  $\text{NO}_x$ , dioxinas y furanos (PCDD/F) mediante la utilización de catalizadores alternativos a los industriales. En ese sentido, se centra en la síntesis del catalizador  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  con diferentes métodos de preparación, y diferentes cargas de Mn con el objetivo de estudiar su efecto y seleccionar el catalizador que presente mejor actividad catalítica en el proceso dDiNO<sub>x</sub>.

## 2. OBJETIVOS

La reducción de gases de carácter contaminante es uno de los principales objetivos a nivel mundial y que se está llevando a cabo mediante el endurecimiento de las leyes que regulan la emisión de dichos gases, promoviendo el estudio de nuevos procesos de depuración más eficientes que los utilizados en la actualidad.

El presente Trabajo Fin de Grado se propone la eliminación de  $\text{NO}_x$  y PCDD/F en única etapa catalítica a través de las reacciones SCR y CTO con catalizadores  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$ , siendo una continuación de la investigación realizada en el grupo TQSA sobre la eliminación simultánea de  $\text{NO}_x$  y PCDD/F en los gases de combustión de una incineradora de RSU. Por ello, con el fin de avanzar en dicha investigación, este proyecto tiene como objetivo principal determinar la influencia del método de preparación (co-precipitación, sol-gel e impregnación) y de la carga de Mn y Ce en las diferentes síntesis de los catalizadores.

Para el cumplimiento del objetivo general, se han propuesto diferentes tareas a realizar:

- Evaluar la influencia de la carga de Mn en el proceso dDiNOx para los tres métodos de preparación.
- Evaluar el efecto del método de preparación en el proceso dDiNOx en términos de propiedades fisicoquímicas y de conversión.
- Estudiar los posibles subproductos de reacción derivados del proceso dDiNOx respecto a los métodos de preparación.
- Elección del mejor método de preparación y su composición molar para el proceso dDiNOx en base a la conversión obtenida y los subproductos formados.
- Estudio de la desactivación y el efecto del agua para el mejor catalizador obtenido en el proceso dDiNOx.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Los métodos de síntesis estudiados en este trabajo son: co-precipitación, impregnación y sol-gel. La elección de estos métodos radica en que cada uno de ellos permite sintetizar catalizadores de forma diferente, por lo que el sólido finalmente obtenido tendrá diferentes propiedades texturales y estructurales.

Mediante los métodos de co-precipitación y sol-gel se obtuvieron catalizadores másicos, en los cuales el Mn y Ce pueden formar parte de una misma estructura común (óxido mixto), o segregarse formando estructuras de sus óxidos por separado ( $\text{MnO}_x$  y  $\text{CeO}_2$ ). La diferencia entre ambos métodos radica en la forma en la que se genera el sólido de partida. En el caso del método de co-precipitación se produce por un cambio de pH, siendo necesaria la adición de un agente precipitante. Por otro lado, en el método de sol-gel el sólido se forma por la evaporación progresiva del disolvente en el que se encuentran disueltos los precursores, formándose un gel. El método de impregnación permite obtener catalizadores soportados en los que la fase activa del catalizador ( $\text{MnO}_x$ ), se encuentra dispersa sobre un segundo material que actúa como soporte ( $\text{CeO}_2$ ).

A continuación, se definen más detalladamente los parámetros y condiciones aplicados en cada método de síntesis.

##### 3.1.1. Co-precipitación

Se preparó una serie de catalizadores en la que se varió la concentración de manganeso y cerio. Para ello, se prepararon disoluciones con las cantidades adecuadas de los precursores  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Emsure) y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich). La co-precipitación se produjo mediante la adición de una disolución de  $\text{NH}_4\text{COONH}_2$  (99%, Sigma-Aldrich) 1,2 M en constante agitación y a un pH entre 8,8 y 9. El precipitado se dejó madurar durante 2 horas y posteriormente se filtró y lavó con 8 litros de agua destilada. Las muestras se secaron a 110 °C durante una noche y se calcinaron a 500 °C durante 3 horas con una rampa de temperatura de 1 °C/min. Finalmente, para evitar la ausencia de controles difusionales, los catalizadores se granularon, se molieron y se tamizaron con un rango de tamaño de 0,3-0,5 mm. Los catalizadores fueron identificados con el siguiente código: XMn-(100-X)Ce, donde X equivale al porcentaje molar de Mn, el cual se varió entre 0% y 100%.

##### 3.1.2. Sol-gel

Se sintetizó una serie de catalizadores en la que se varió la concentración de manganeso y cerio. Para ello, se prepararon disoluciones con cantidades adecuadas de los precursores  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Emsure) y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich) y se añadió  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (99%, Sigma-Aldrich) como agente quelante en una relación molar 0,3(Mn+Ce). La formación del gel se realizó mediante una evaporación progresiva del disolvente a una temperatura de 80 °C. Las muestras se secaron a 110 °C durante una noche y se calcinaron a 500 °C durante 3 horas con una rampa de temperatura de 1 °C/min. Finalmente para evitar la ausencia de limitaciones de transferencia de masa en la reacción, los catalizadores se granularon, se molieron y se tamizaron a 0,3-0,5 mm. Los catalizadores se designaron mediante la misma nomenclatura utilizada para el método de co-precipitación: XMn-(100-X)Ce y variando el porcentaje molar de Mn entre 0% y 100%.

### 3.1.3. Impregnación

Se elaboró una serie de catalizadores de  $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$  en la que se varió la concentración de manganeso en cerio. La impregnación se llevó a cabo en un rotavapor modelo R-114 de la casa Büchi. Como soporte se empleó  $\text{CeO}_2$ , el cual se obtuvo por la calcinación directa de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich) a 550 °C durante 3 horas y a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Previamente a la síntesis, y a modo de pretratamiento, el soporte fue sometido a condiciones de vacío (400 Pa) durante 1 hora y en continua agitación, con el objetivo de desorber las posibles moléculas adsorbidas en su superficie. Seguidamente, se añadió la disolución precursora  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Emsure) en continua agitación y manteniéndolo 1 hora en las mismas condiciones. A continuación, se elevó la temperatura a 40 °C con el fin de evaporar totalmente el disolvente. Las muestras se secaron a 110 °C durante una noche y se calcinaron a 500 °C durante 3 horas con una rampa de temperatura de 1 °C/min. Finalmente, para evitar la ausencia de limitaciones de transferencia de masa en la reacción, los catalizadores se granularon, se molieron y se tamizaron con un tamaño de 0,3-0,5 mm. Los catalizadores fueron nombrados como XMn/Ce, donde X representa el porcentaje másico de Mn, el cual se varió entre 1 y 8%.

## 3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICO DE LOS CATALIZADORES

Las propiedades tanto físicas como químicas de los catalizadores sintetizados se han determinado por medio de varias técnicas de caracterización.

### 3.2.1. Composición química

La composición real de Mn y Ce en los catalizadores se determinó por Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES). Para ello, se pesaron 15-20 mg de cada muestra y se disolvieron completamente en una disolución 1:3 molar de  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ . Para favorecer la disolución se aumentó la temperatura hasta 140 °C con una rampa de 2 °C/min en un microondas (CEM Mars Xtraction).

### 3.2.2. Propiedades texturales

La superficie específica y el tamaño de poro se evaluaron por adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C con el equipo TRISTAR II 3020 de la casa Micromeritics. Previamente al experimento, las muestras (250-300 mg) fueron pretratadas con  $\text{N}_2$  a 350 °C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con el objetivo de desorber las posibles moléculas adsorbidas en su superficie. El área superficial se determinó mediante la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el tamaño medio y distribución de poro se determinó por medio de la teoría de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizando los datos obtenidos de la rama de la desorción.

### 3.2.3. Estructura cristalina

Mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) se evaluó la estructura cristalina de los catalizadores. Para ello, se utilizó un difractómetro de rayos X Philips PW 1710 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni. Las muestras se sometieron a la radiación variando el ángulo de incidencia de 10° y 80° (2 $\theta$ ) con un intervalo de muestreo 0,02°/s. La identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras se realizó por comparación con los difractogramas experimentales de cada fase, los cuales se encuentran recogidos en la base de

datos PDF (Powder Diffraction File) establecida por el ICDD (International Centre for Diffraction Data).

El tamaño de las fases cristalinas se estimó por medio de la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  el ángulo de incidencia, k el factor de forma,  $\beta$  la anchura a media altura corregida (FWHM) ( $\beta = B^2 - b^2$ ), en el cual, B es el ancho experimental y b la corrección debida al equipo.

#### 3.2.4. Propiedades redox

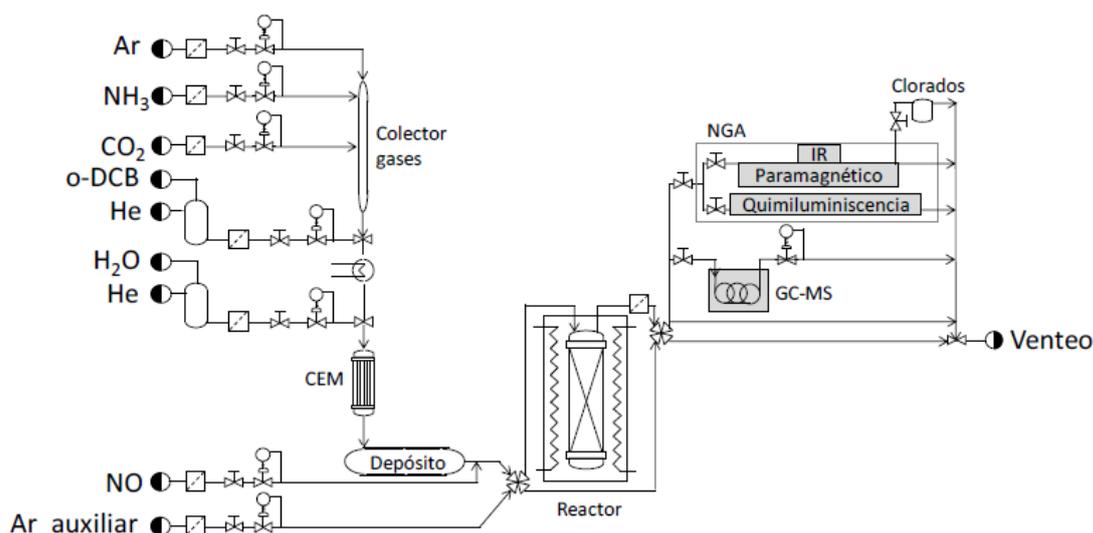
Las propiedades redox de los catalizadores se analizaron mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) con H<sub>2</sub> con el equipo AutoChem 2920 de la casa Micromeritics. Previamente al análisis, las muestras (150-200 mg) se sometieron a un pretratamiento con una corriente de 5% O<sub>2</sub>/He a 500 °C durante 45 minutos. Posteriormente, las muestras se calentaron desde 40 hasta 900 °C con una rampa de 10 °C/min pasando una corriente de 10% H<sub>2</sub>/Ar. El agua producida durante la reducción puede interferir en la señal del detector usado, por lo que se eliminó mediante una trampa de agua. El consumo de H<sub>2</sub> se monitorizó con un Detector de Conductividad Térmica (TCD). El consumo total de H<sub>2</sub> se determinó por la integración del H<sub>2</sub> consumido respecto al tiempo.

#### 3.2.5. Propiedades ácidas

La caracterización de las propiedades ácidas se llevó a cabo por Desorción a Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (TPD) usando el equipo AutoChem 2920 de la casa Micromeritics. En primer lugar, a modo de pretratamiento, las muestras (150-200 mg) se trataron con una corriente de 5% O<sub>2</sub>/He a 500 °C durante 45 minutos. Posteriormente, las muestras se saturaron con NH<sub>3</sub> haciendo pasar una corriente de 10% NH<sub>3</sub>/He durante 1 hora a 40 °C. Seguidamente, se introdujo una corriente de He para desorber el NH<sub>3</sub> débilmente adsorbido. Finalmente, con el fin de desorber el NH<sub>3</sub> quimisorbido se aumentó la temperatura hasta 450 °C con una rampa de 10 °C/min manteniendo la corriente de He. El NH<sub>3</sub> desorbido se monitorizó con un Detector de Conductividad Térmica (TCD). La acidez total de las muestras se determinó mediante la integración del NH<sub>3</sub> desorbido respecto al tiempo.

### 3.3. SISTEMA EXPERIMENTAL

Las pruebas de actividad catalítica del proceso dDiNOx se llevaron a cabo en un sistema experimental diseñado por el grupo TQSA. En la Figura 2 se representa el diagrama de flujo de dicho sistema, el cual se puede dividir en tres zonas: sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de análisis.



**Figura 2.** Diagrama de flujo del sistema experimental.

### 3.3.1. Sistema de alimentación

El sistema de alimentación está configurado para generar un caudal de gas cuya composición (Tabla 1) sea similar a la encontrada en la entrada del reactor catalítico de una planta de incineración RSU con configuración de tipo *tail-end*. La configuración *tail-end* consiste en la colocación de la unidad catalítica al final de la línea de depuración de los gases, ya que minimiza la desactivación del catalizador, aunque es necesario un aporte de energía para alcanzar la temperatura del reactor catalítico, que se encuentran entre 250-350 °C (Heck, 1999).

Debido a la alta toxicidad y la elevada complejidad que presenta las dioxinas y furanos es inviable trabajar a nivel de laboratorio con dichos compuestos. En su lugar, se utilizan compuestos modelo que tengan un parecido estructural a las PCDD/F, siendo el más empleado en la bibliografía el 1,2-diclorobenceno (o-DCB), ya que presenta un anillo aromático y dos átomos de cloro en las mismas posiciones que la PCDD/F más tóxica (Albonetti y cols., 2008).

Industrialmente, la corriente de gases de combustión de una incineradora RSU contiene trazas de monóxido de carbono (CO) y una concentración de CO<sub>2</sub> del 10% aproximadamente. No obstante, en este trabajo dichos compuestos no se han alimentado para poder observar de forma más clara la selectividad de la reacción de oxidación de o-DCB.

**Tabla 1.** Concentraciones de los reactivos en la alimentación del reactor.

Compuestos	Concentración (ppm)	
<b>Monóxido de Nitrógeno</b>	NO	300
<b>Amoníaco</b>	NH <sub>3</sub>	300
<b>1,2-Diclorobenceno</b>	o-DCB	100
<b>Oxígeno</b>	O <sub>2</sub>	10%
<b>Agua</b>	H <sub>2</sub> O	0-2%
<b>Argón</b>	Ar	Balance

Para generar la corriente de alimentación, el sistema se compone de varias líneas de gases (Ar, NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>), y líquidos (o-DCB y H<sub>2</sub>O). Las características de las botellas que contienen los reactivos de partida se muestran en la Tabla 2. Cada línea de gases dispone de un filtro de partículas, una electroválvula, un controlador de flujo másico (Bronkhorst® High-Tech F-201CV) y una válvula antirretorno. Las líneas de líquidos disponen de los mismos componentes a excepción del modelo de controlador de flujo másico (o-DCB: Bronkhorst® High-Tech  $\mu$ -Flow L01-AGD-19-O-20S y H<sub>2</sub>O: Bronkhorst® High-Tech L13-AGD-11-K-10S) y de la válvula antirretorno, la cual es sustituida por una válvula mezcladora líquido-gas.

Posteriormente, se dispone de un sistema de calefacción por resistencia eléctrica y un módulo evaporador-mezclador (CEM, W-102A-11K) para garantizar la evaporación completa de los reactivos líquidos. Seguidamente dispone de un depósito de 25 L para amortiguar las oscilaciones de los controladores de flujo de los reactivos líquidos. Tras el depósito, se alimenta el NO, ya que existen evidencias que este compuesto reacciona con el material de construcción del depósito.

**Tabla 2.** Gases empleados en la alimentación.

Compuestos	Suministrador
NH <sub>3</sub>	Air Liquide
O <sub>2</sub>	Praxair
10%NO/Ar	Air Liquide
Ar	Air Liquide

Paralelamente a la corriente de alimentación existe una línea de argón auxiliar que se utiliza para realizar el pretratamiento del catalizador. Tanto la corriente de alimentación como la de argón auxiliar van a parar a una válvula neumática de cuatro vías, que permite dirigir la corriente de alimentación al reactor y el argón auxiliar a *bypass* o viceversa.

### 3.3.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción se compone de un reactor de flujo pistón en forma de U fabricado en cuarzo, que tiene un diámetro interno de 13,6 mm para garantizar las condiciones fluidodinámicas adecuadas y evitar el control difusional. Dicho reactor está situado en un horno que permite un control preciso de la temperatura del lecho catalítico así como programar rampas de temperatura. El lecho catalítico se coloca en la zona descendente sobre lana de cuarzo en una muesca situada a 15 mm de la parte inferior del reactor. Las condiciones del sistema de reacción están seleccionadas (Tabla 3) para asegurar el régimen estrictamente cinético, y por tanto, eludir los controles difusionales (Gallastegi-Villa, 2016). La línea de salida del reactor y la línea del *bypass* terminan en una segunda válvula de cuatro vías que permite enviar la corriente de reacción a análisis y la corriente de *bypass* a venteo o viceversa.

**Tabla 3.** Variables utilizadas en la reacción.

Variable	Valor
Q <sub>A</sub> (L <sub>N</sub> /min)	2
d <sub>p</sub> (mm)	0,3-0,5
W (g)	1,5
GHSV (h <sup>-1</sup> )	80000

### 3.3.3. Sistema de análisis

El sistema de análisis está formado por diferentes analizadores, que permiten medir todos los reactivos, además de algunos de los subproductos formados en la reacción.

#### 3.3.3.1. Medición de compuestos orgánicos clorados

El sistema de análisis tanto para el o-DCB como para los subproductos orgánicos formados durante la reacción, se compone de un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC-MS, Agilent Technologies 7890-5975C). El método cromatográfico seleccionado tiene una duración de 7,5 minutos, durante los cuales se somete a la columna a varias condiciones para facilitar la separación de los compuestos orgánicos volátiles. En primer lugar, la columna se mantiene 2 minutos a 70 °C, seguidamente se efectúa un aumento de temperatura hasta 200 °C con una rampa de 60 °C/min y finalmente se mantiene durante 1,5 minutos a dicha temperatura. El tiempo restante corresponde al enfriamiento de la columna.

La concentración de o-DCB se obtiene mediante la utilización de una ecuación de calibrado determinada por sucesivas diluciones de un patrón líquido certificado. A continuación, se detallan los parámetros necesarios para la utilización de dicha ecuación: A es el área del pico cromatográfico,  $\rho$  es la densidad del analito en condiciones del inyector (150°C y 142 kPa),  $R_{split}$  es la relación de *Split* seleccionada (30) y  $V_{loop}$  es el volumen de *loop*, 0,25 mL.

$$C(\text{ppm}) = \frac{A \cdot (R_{split} + 1) \cdot 1000}{2,32 \times 10^9 \cdot V_{loop} \cdot \rho} \quad (4)$$

#### 3.3.3.2. Medición de compuestos inorgánicos no-clorados

Para la medición de los compuestos gaseosos inorgánicos se utiliza un sistema de análisis de la casa ABB, el cual consta de dos analizadores en paralelo.

El primer analizador (Serie AO2000 Uras14) es un fotómetro de funcionamiento continuo que mide de forma selectiva la concentración de los componentes CO, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. El principio de medida se basa en la absorción de radiación infrarroja no dispersa en un rango de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 2,5-8  $\mu\text{m}$ . El segundo analizador (Serie AO2000 Limas11HW) es un fotómetro industrial para la medida mediante correlación de filtros de gas o comparación de longitudes de onda en el campo espectral ultravioleta y visible  $\lambda = 200\text{-}600 \text{ nm}$ . Este analizador se encarga de medir la concentración de los componentes NO y NO<sub>2</sub>.

Para una medición precisa de las concentraciones de los gases, es necesario realizar una calibración de los analizadores, que permita corregir las desviaciones derivadas de su uso. Cada analizador se calibra a través de una corriente procedente de una botella certificada (Tabla 4).

**Tabla 4.** Gases empleados en la calibración de los analizadores.

Analizador	Compuestos	Suministrador
Uras14	CO (1000 ppm), CO <sub>2</sub> (1000 ppm), N <sub>2</sub> O (480 ppm)	Air Liquide
Limas11HW	NO (1000 ppm), NO <sub>2</sub> (411 ppm)	Air Liquide

### 3.4. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

El procedimiento de reacción consta de varias etapas: pretratamiento del catalizador, estabilización de la alimentación, medición de la concentración y reacción, de las cuales, varias de ellas pueden llevarse a cabo de forma simultánea. A continuación, se detalla las distintas etapas.

Primeramente se realiza el pretratamiento del catalizador poniendo en contacto el lecho catalítico con una corriente de argón con un caudal de 1,5 L<sub>N</sub>/min a 150°C y durante 2 horas. De forma paralela al pretratamiento, se produce la estabilización de la corriente de alimentación. En esta etapa los controladores de flujo másico de los reactivos líquidos se accionan cuando la resistencia eléctrica y el módulo de CEM hayan alcanzado la temperatura prefijada, evitando así posibles condensaciones. Una vez el sistema ha alcanzado la estabilización, la corriente de alimentación, que circula por la línea *bypass* al reactor, se dirige al módulo de análisis mediante la acción de la válvula de cuatro vías, midiendo de esta forma la concentración de la corriente de alimentación.

Finalizadas las 2 horas de pretratamiento, se disminuye la temperatura del horno hasta la temperatura inicial de la reacción. Una vez que alcance dicha temperatura, y siempre y cuando la concentración sea estable, se procede a iniciar la reacción cambiando de posición las válvulas de 4 vías, de modo que la corriente de alimentación pase a circular por el lecho catalítico y dirigiendo la corriente de salida al sistema de análisis mediante la segunda válvula de 4 vías.

Se han realizado cuatro tipos de experimentos a lo largo del trabajo:

- El primer tipo de experimento consiste en analizar el efecto de la temperatura de reacción y del método de preparación en la conversión de NO y o-DCB, mediante el incremento de la temperatura desde 75 °C hasta 475 °C a raíz de 1 °C/min.
- El segundo tipo consiste en las reacciones de reducción de NO y oxidación de o-DCB a dos temperaturas diferentes (200 y 300 °C) durante 24 horas para el catalizador de 85Mn-15Ce.
- El tercer tipo consiste en analizar el efecto de una corriente de 1 % de H<sub>2</sub>O en la conversión de NO y o-DCB, mediante el incremento de la temperatura desde 75 °C hasta 475 °C a raíz de 1 °C/min para el catalizador 85Mn-15Ce.
- Por último, se lleva a cabo la inyección de un pulso de 1% de H<sub>2</sub>O durante las reacciones de reducción de NO y oxidación de o-DCB a dos temperaturas (200 y 300 °C).

El comportamiento del catalizador se ha medido en términos de conversiones de o-DCB y NO definidas de acuerdo con:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (5)$$

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

#### 4.1.1. Composición química y propiedades texturales

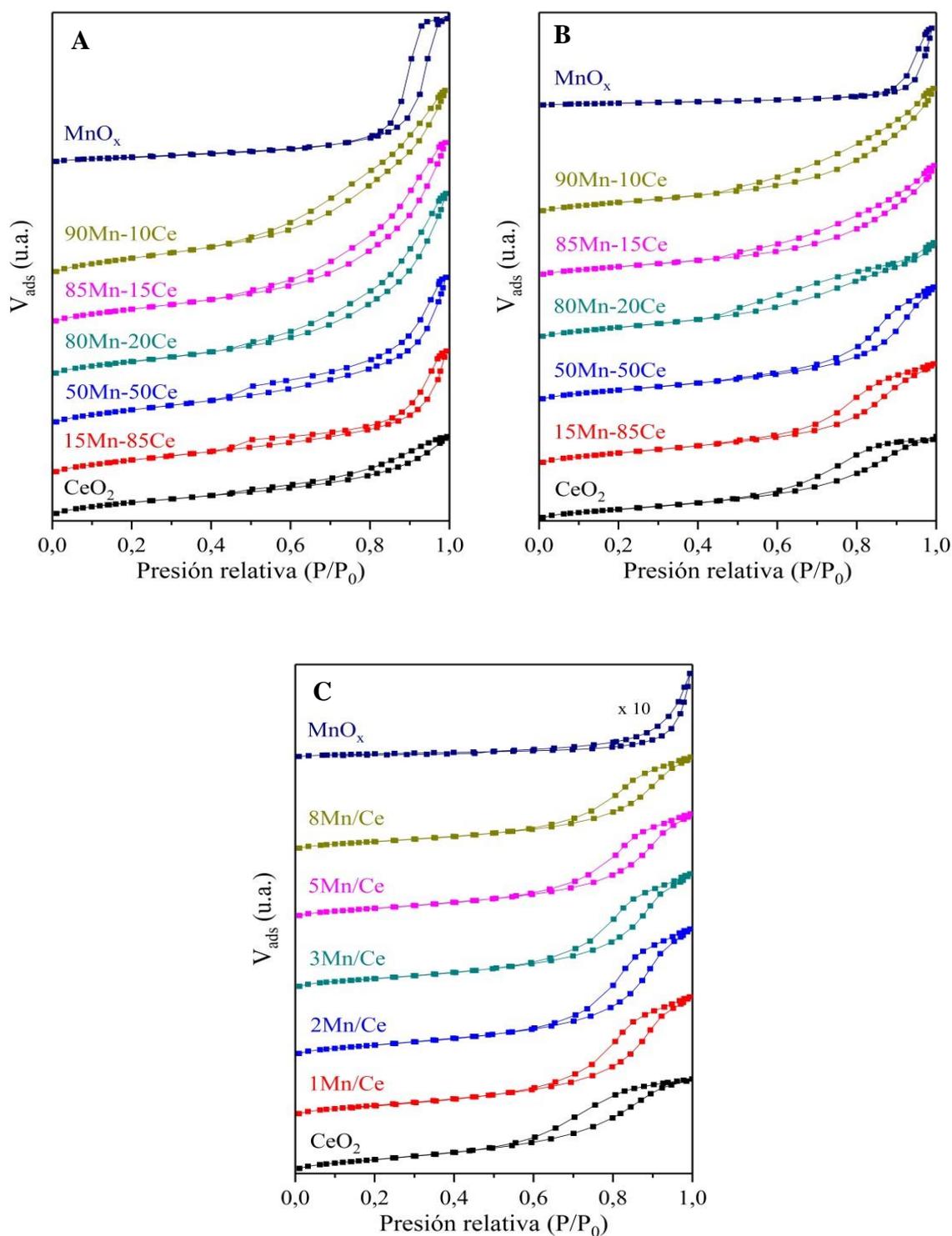
El contenido químico de Mn y Ce de los catalizadores ha sido confirmado mediante la técnica de ICP-AES, cuyos resultados se muestran en la Tabla 5. En ella se puede comprobar que la composición de las muestras es cercana a la teórica empleada en los cálculos para la síntesis de los catalizadores.

**Tabla 5.** Composición química y propiedades texturales de las muestras.

		BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Contenido molar Mn (%)	Contenido molar real Mn (%)
Co-precipitado	CeO <sub>2</sub>	80,4	0,11	0	0
	15Mn-85Ce	84,4	0,18	15	11,75
	50Mn-50Ce	88,3	0,21	50	48,12
	80Mn-20Ce	84,3	0,25	80	79,37
	85Mn-15Ce	87,1	0,25	85	84,63
	90Mn-10Ce	98,8	0,25	90	89,68
	MnO <sub>x</sub>	34,4	0,19	100	100
Sol-gel	CeO <sub>2</sub>	60,2	0,11	0	0
	15Mn-85Ce	67,4	0,14	15	15
	50Mn-50Ce	63,6	0,16	50	49,36
	80Mn-20Ce	66,8	0,14	80	78,17
	85Mn-15Ce	57,5	0,15	85	83,65
	90Mn-10Ce	63,3	0,17	90	89,67
	MnO <sub>x</sub>	14,9	0,1	100	100
Impregnación		BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Contenido másico Mn (%)	Contenido másico real Mn (%)
	CeO <sub>2</sub>	67,1	0,13	0	0
	1Mn/Ce	59,9	0,16	1	0,98
	2Mn/Ce	63,1	0,17	2	1,96
	3Mn/Ce	55,3	0,16	3	2,86
	5Mn/Ce	54,5	0,14	5	5,05
	8Mn/Ce	48,1	0,13	8	8,58
MnO <sub>x</sub>	1,9	0,01	100	100	

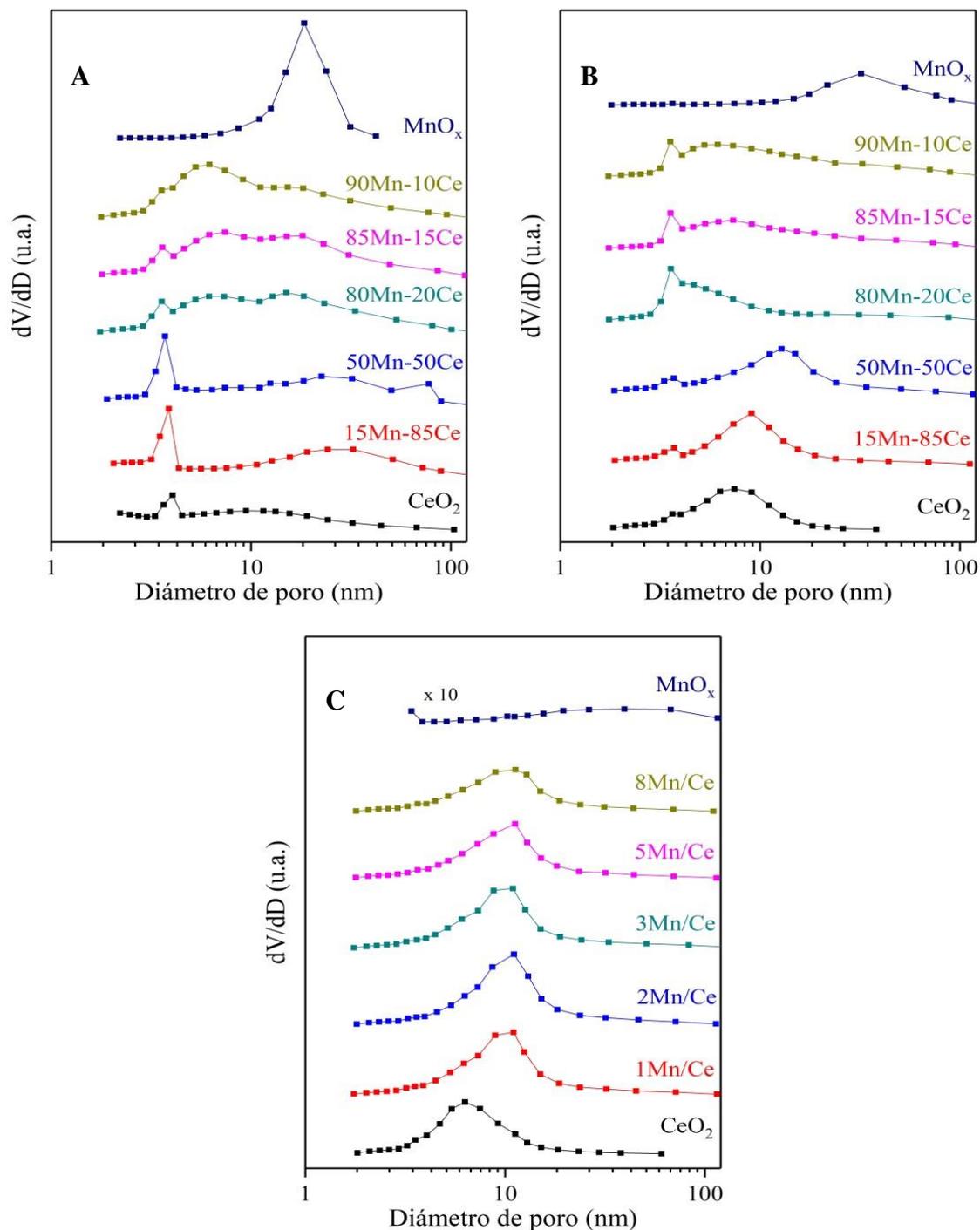
Las propiedades texturales de los catalizadores han sido estudiadas mediante adsorción de N<sub>2</sub>. Las isotermas obtenidas, las cuales se representan en la Figura 3, se identifican con las de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isotermas corresponde a estructuras

sólidas mesoporosas, en las que el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos, los cuales se llenan completamente a presiones relativas altas ( $P/P_0$ ), determinando la meseta presente en las isotermas. El ciclo de histéresis de los catalizadores se clasifica como H1 según la IUPAC, correspondiente a materiales porosos formados por aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño estrecha además de poros de geometría cilíndrica.



**Figura 3.** Isothermas  $N_2$ : A) Co-precipitación, B) Sol-gel y C) Impregnación

En los catalizadores másicos, las muestras bimetalicas presentan mayores áreas superficiales que en los óxidos puros. Este hecho puede ser debido a la presencia de defectos estructurales generados por la interacción entre el Mn y Ce. Centrándose en el método de co-precipitación, todas las muestras presentan valores BET comprendidos entre 80 y 98 m<sup>2</sup>/g, exceptuando el MnO<sub>x</sub> (34 m<sup>2</sup>/g), tal y como se puede observar en la Tabla 5. En cambio, para el método sol-gel los valores de área BET se sitúan entre 60 y 67 m<sup>2</sup>/g y 15 m<sup>2</sup>/g para MnO<sub>x</sub>, lo que demuestra que el método de preparación utilizado tiene una gran influencia en los resultados obtenidos, y que se obtienen mayores áreas con el método de co-precipitación.



**Figura 4.** Distribución de tamaño de poro: A) Co-precipitación, B) Sol-gel C) Impregnación

Por otro lado, en los catalizadores soportados el aumento de la carga de Mn produce un descenso del área BET. Esto puede ser debido a que mayores cargas de Mn afectan negativamente a la dispersión del Mn, bloqueando de esta forma la estructura porosa del soporte (Yao y cols., 2017).

La distribución de poros obtenida tanto en los catalizadores másicos como en los soportados corresponde a estructuras mesoporosas como se puede comprobar en la Figura 4. Respecto al método de co-precipitación, Figura 4A, el tamaño de poro asociado a los óxidos puros  $\text{CeO}_2$  y  $\text{MnO}_x$  es de 4 nm y 18,4 nm, respectivamente. La incorporación de Mn al  $\text{CeO}_2$  produce un aumento de la cantidad de poros con un tamaño de 4 nm y también produce una distribución menos homogénea de poros de gran tamaño ( $> 10$  nm). Cargas mayores al 50% de Mn producen un aumento de los poros con un tamaño de 6,3 y 15 nm en detrimento de los poros de menor tamaño, los cuales desaparecen prácticamente cuando la carga de Mn es del 90%.

En el caso de sol-gel, Figura 4B, el  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{MnO}_x$  no presentan de una distribución tan bien definida como los sintetizados en co-precipitación, predominando poros de 9 y 33,5 nm respectivamente. La incorporación de Mn al  $\text{CeO}_2$  produce un desplazamiento hacia poros de mayor tamaño, siendo de 16 nm para el catalizador 50Mn-50Ce. Sin embargo, cargas superiores a ésta promueven un cambio en la distribución, favoreciéndose tamaños de poros bien definidos a 3,6 nm y otros de mayor tamaño situados entre 4,6 y 12 nm.

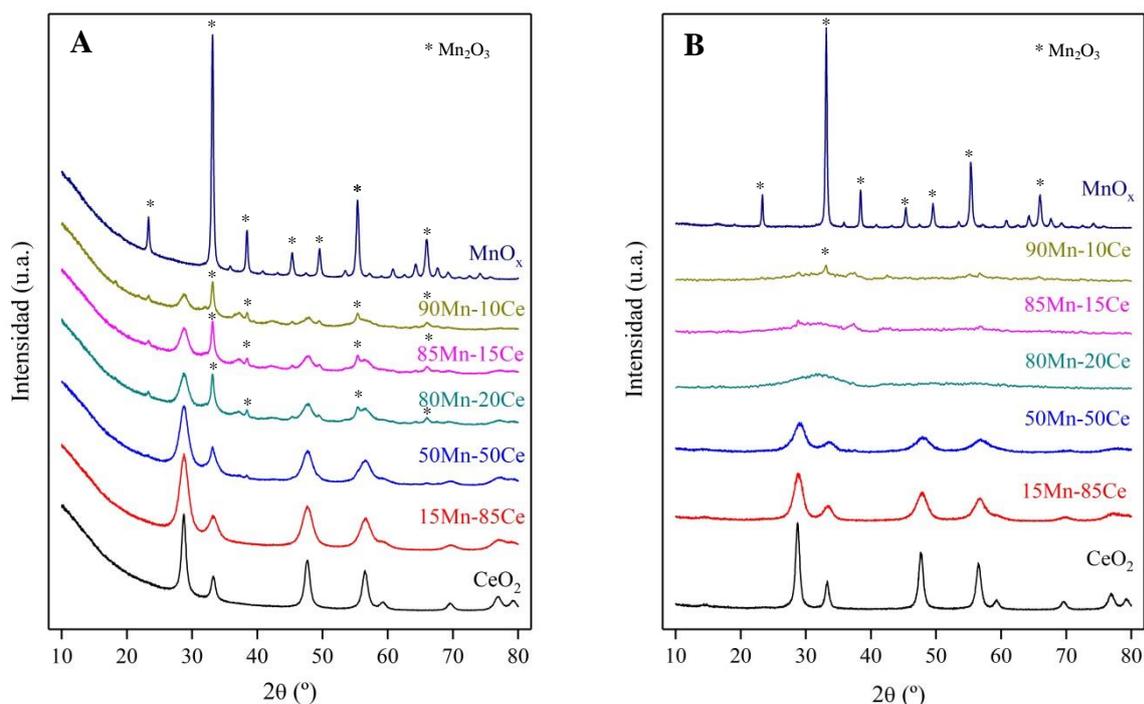
En los catalizadores soportados, Figura 4C, el  $\text{CeO}_2$  puro presenta una distribución homogénea de poros, centrándose su tamaño en 6,3 nm. En cambio, el  $\text{MnO}_x$  es no poroso lo que se justifica con su poca superficie específica. A diferencia de lo ocurrido en los catalizadores másicos, la incorporación de Mn no produce diferencias remarcables en la distribución de poros, aunque sí que produce un aumento en su tamaño, obteniéndose poros de 10 nm.

#### **4.1.2. Estructura cristalina**

La estructura cristalina de los catalizadores se ha estudiado por medio de XRD y los resultados obtenidos se explican a continuación.

##### **4.1.2.1 Catalizadores másicos**

En la Figura 5, se observan los resultados de XRD obtenidos para los diferentes métodos de preparación de los catalizadores másicos. Independientemente del método de síntesis utilizado, el  $\text{MnO}_x$  puro presenta picos intensos a  $23,3^\circ$ ,  $33,0^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $45,3^\circ$ ,  $49,5^\circ$ ,  $55,4^\circ$  y  $66,0^\circ$  que corresponden a la fase  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  en forma de bixbyita (Day y cols., 2012). Por otro lado, el difractograma del  $\text{CeO}_2$  puro exhibe varios picos situados a  $28,8^\circ$ ,  $33,3^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $59,4^\circ$ ,  $69,6^\circ$ ,  $76,9^\circ$  y  $79,3^\circ$  que se asocian con una estructura cristalina cúbica de tipo fluorita, característica de la cerianita (Sun y cols., 2017). Cabe resaltar el elevado grado de cristalinidad de estas muestras, que se deduce de la elevada intensidad y pequeña anchura de los picos que conforman el difractograma.



**Figura 5.** XRD: A) Co-precipitación y B) Sol-gel.

La incorporación de bajas cargas de Mn al  $\text{CeO}_2$  genera un ligero desplazamiento de los picos de difracción de la fluorita hacia mayores ángulos de Bragg, siendo más notorio en los catalizadores preparados mediante el método sol-gel (Figura 5B), lo cual sugiere que en dicho método se tiende a captar mejor el Mn en el interior de la estructura del  $\text{CeO}_2$ . El desplazamiento de los picos asociados a la fluorita es debido a que la incorporación del Mn produce variaciones en la celda unidad de la estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  debido a que los radios iónicos de  $\text{Mn}^{x+}$  son más pequeños que los radios iónicos de  $\text{Ce}^{x+}$  ( $\text{Mn}^{2+}=0,096$  nm,  $\text{Mn}^{3+}=0,065$  nm,  $\text{Mn}^{4+}=0,053$  nm,  $\text{Ce}^{3+}=0,114$  nm y  $\text{Ce}^{4+}=0,097$  nm). Por tanto, este hecho sugiere la incorporación del Mn a la red cristalina de la fluorita y la formación de una estructura de óxido mixto (Zhang y cols., 2016), lo cual está en consonancia con la ausencia de reflexiones correspondientes a fases cristalinas de  $\text{MnO}_x$ . La modificación de la estructura cristalina por la incorporación del Mn se ha corroborado mediante el cálculo del parámetro de red, que se muestra en la Tabla 6 y que disminuye con el aumento de la carga de Mn.

Por otro lado, el aumento de la carga de Mn también produce un ensanchamiento y la pérdida de intensidad de los picos asociados a la fase fluorita. Esto se debe a que la incorporación del Mn a la red cristalina del  $\text{CeO}_2$  genera defectos en ella y reduce, por tanto, su tamaño de cristal. En la Tabla 6 aparece el tamaño de cristal de la fase fluorita calculado a partir de la reflexión situada a  $47,7^\circ$ , comprobándose la disminución con el aumento de la carga de Mn.

La generación de defectos estructurales derivados de la formación de la fase de óxido mixto entre el Mn y Ce está en consonancia con los resultados obtenidos en la técnica de fisisorción de nitrógeno, en los cuales los catalizadores bimetalicos muestran una mayor área que los óxidos puros debido a la interacción entre Mn y Ce.

**Tabla 6.** Valores de parámetro de red, ángulo de Bragg y tamaño de cristal para CeO<sub>2</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspondientes a los catalizadores máscicos.

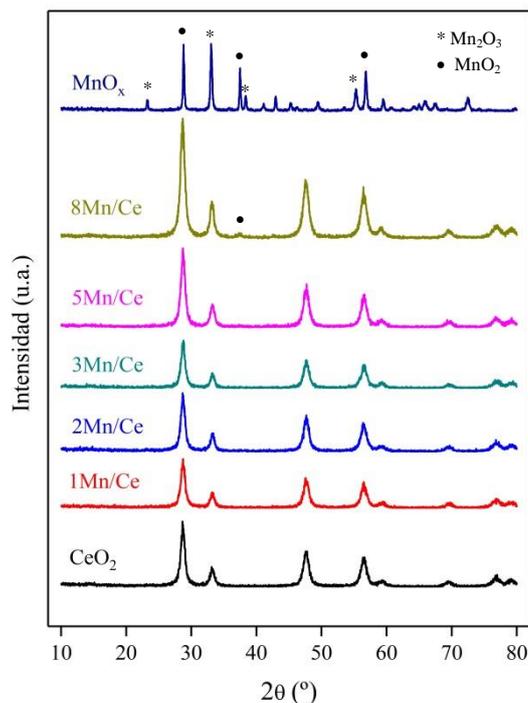
	Parámetros red	Ce		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		2θ	ζ (nm)	2θ	ζ (nm)	
Co-precipitado	CeO <sub>2</sub>	5,4135	47,71	8,30	-	-
	15Mn-85Ce	5,4054	47,59	4,28	-	-
	50Mn-50Ce	5,4035	47,59	4,28	-	-
	80Mn-20Ce	5,4030	47,72	5,25	55,39	12,16
	85Mn-15Ce	5,4107	47,80	4,43	55,41	11,80
	90Mn-10Ce	5,4071	47,91	4,34	55,39	15,95
	MnO <sub>x</sub>	-	-	-	55,36	16,84
Sol-gel	CeO <sub>2</sub>	5,4136	47,59	9,68	-	-
	15Mn-85Ce	5,4063	47,82	4,29	-	-
	50Mn-50Ce	5,3925	48,05	2,76	-	-
	MnO <sub>x</sub>	-	-	-	55,35	23,86

Altas cargas de Mn (superiores al 50%) producen dos comportamientos diferentes, dependiendo del método de síntesis utilizado en los catalizadores máscicos. Por un lado, en los catalizadores preparados por co-precipitación (Figura 5A) aparecen picos de difracción asociados al Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (55,4° y 66,0°), sugiriendo la segregación del Mn en forma de sus óxidos. En la Tabla 6 se observa cómo el tamaño de cristal correspondiente a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta con la carga de Mn. Cabe destacar que no se observa ningún pico de difracción correspondiente a la fase de cristalización de MnO<sub>2</sub>, lo que puede ser debido a que la reflexión más intensa de esta fase, situada a 28,8°, se superpone con la más intensa de la fluorita. En el lado contrario, altas cargas de Mn producen la pérdida total de cristalinidad en los catalizadores sintetizados mediante la técnica de sol-gel (Figura 5B), generando, por tanto, sólidos amorfos. No obstante, se aprecian picos de baja intensidad asociados a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2.2. Catalizadores soportados

Los difractogramas de los catalizadores soportados, preparados por impregnación, se muestran en la Figura 6. El MnO<sub>x</sub> puro presenta picos situados a 28,8°, 37,5° y 56,8°, asociados a la fase β-MnO<sub>2</sub> (Gong y cols., 2017) y picos en 21,2°, 33,1°, 38,4° y 55,3° asociados a la fase Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shen y cols., 2017). En el caso de CeO<sub>2</sub> puro, se observa que tiene las mismas reflexiones que los catalizadores máscicos, siendo su estructura cristalina de tipo fluorita.

Por otro lado, los catalizadores bimetálicos soportados (Mn/CeO<sub>2</sub>) presentan picos asociados a la fase fluorita, los cuales no son desplazados hacia mayores ángulos de Bragg con el aumento de la carga de Mn, como sí ocurría en los catalizadores máscicos. Esto sugiere que en los catalizadores soportados el Mn no se introduce en la red cristalina del CeO<sub>2</sub>, lo cual concuerda con la no variación del parámetro de red y el tamaño de cristal de la fase fluorita, que se muestra en la Tabla 7. Además, también se ha observado que a bajas cargas de Mn no existe ningún pico asociado a MnO<sub>x</sub>, indicando que el Mn se dispersa homogéneamente en la superficie de la estructura de CeO<sub>2</sub>, no llegando a formar agregados con cierto orden a nivel estructural (Xie y cols., 2016).



**Figura 6.** XRD: Impregnación.

Cargas de Mn mayores al 3% aumentan la intensidad de la reflexión situada a  $28,8^\circ$ . Esto puede ser debido a que el pico más intenso asociado a la fase  $\text{MnO}_2$  se solapa con el pico más intenso de la fase fluorita, siendo difícil determinar la contribución de cada fase presente en la reflexión. Para el catalizador 8% aparecen reflexiones asociadas al  $\text{MnO}_2$ , lo que indica la formación de cristales superficiales debido a la aglomeración de éste sobre el soporte. Esto puede significar que dicha cantidad nominal está en el límite a partir del cual el Mn altamente disperso empieza a formar agregados de mayor tamaño, asociados a la cobertura de la monocapa.

**Tabla 7.** Valores de parámetro de red, ángulo de Bragg y tamaño de cristal para  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  correspondientes a los catalizadores soportados.

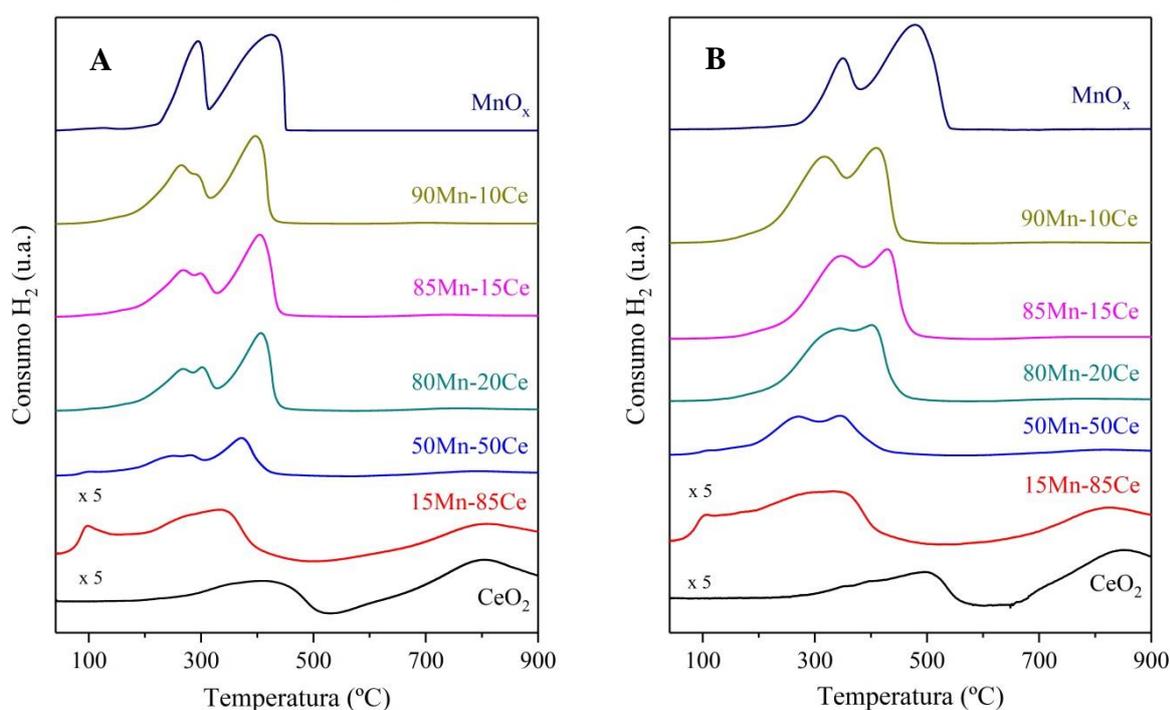
	Parámetros red	Ce		$\text{Mn}_2\text{O}_3$		$\text{MnO}_2$		
		$2\theta$	$\zeta$ (nm)	$2\theta$	$\zeta$ (nm)	$2\theta$	$\zeta$ (nm)	
Impregnación	$\text{CeO}_2$	5,4169	47,64	7,76	-	-	-	-
	1Mn/Ce	-	47,65	8,30	-	-	-	-
	2Mn/Ce	5,4162	47,64	10,29	-	-	-	-
	3Mn/Ce	5,4398	47,62	9,40	-	-	-	-
	5Mn/Ce	5,4537	47,68	8,01	-	-	-	-
	8Mn/Ce	-	47,60	8,65	-	-	-	-
	$\text{MnO}_x$	-	-	-	55,36	21,50	23,25	29,80

#### 4.1.3. Propiedades redox

Las propiedades redox de los catalizadores se determinan con el método de  $\text{H}_2$ -TPR y se obtuvieron los siguientes resultados.

#### 4.1.3.1. Catalizadores máscicos

En los catalizadores máscicos, Figura 7, se observa que el método de preparación influye en los resultados obtenidos en la  $H_2$ -TPR. En primer lugar, el método de co-precipitación, Figura 7A, el  $MnO_x$  puro exhibe dos picos de reducción en 294 °C y 427 °C, que se atribuyen a la reducción de las especies de  $MnO_x$  presentes asumiendo como estado final  $MnO$ . La cantidad de  $H_2$  consumida con relación a la de  $Mn$ , que se presenta en la Tabla 8, indica que el  $Mn$  está en un estado de  $Mn_2O_3$ , lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XRD (Figura 7A), siendo el único estado presente en la muestra de  $MnO_x$  puro. Además, el pico de reducción a mayor temperatura presenta dos veces el área del pico de baja temperatura, corroborando la presencia de  $Mn_2O_3$ . El pico de baja temperatura está asociado con el paso de  $Mn_2O_3$  a  $Mn_3O_4$ , y el pico a mayor temperatura con el paso de  $Mn_3O_4$  a  $MnO$  (Han y cols., 2017). Por su parte, el  $CeO_2$  presenta dos picos de reducción a 417 °C y 800 °C que están asociados a la facilidad con la que se reduce el  $Ce^{4+}$  de la superficie y a la reducción de  $Ce^{4+}$  y oxígeno presente en la red de  $CeO_2$ , respectivamente (Chen y cols., 2018).



**Figura 7.**  $H_2$ -TPR: A) Co-precipitación y B) Sol-gel

La adición de bajas cargas de  $Mn$  (15% molar) supone un desplazamiento del primer pico de reducción del  $CeO_2$  a menor temperatura, mientras que el segundo pico se mantiene en 800 °C. Además aparece un tercer pico a 96 °C que pueda estar asociado a la reducción del  $Mn$  presente en la superficie y altamente disperso. Esta disminución en la temperatura de reducción es debida a la formación de vacantes de oxígeno generadas por los defectos estructurales creados por el  $Mn$  al incorporarse a la estructura del  $CeO_2$  (Xingyi y cols., 2009).

**Tabla 8.** Consumo total de H<sub>2</sub> y relación de H<sub>2</sub>/Mn para H<sub>2</sub>-TPR y NH<sub>3</sub> desorbido para NH<sub>3</sub>-TPD en los catalizadores máxicos.

	CO-PRECIPITACIÓN			SOL-GEL		
	H <sub>2</sub> -TPR		NH <sub>3</sub> -TPD	H <sub>2</sub> -TPR		NH <sub>3</sub> -TPD
	Consumo H <sub>2</sub> (mmolH <sub>2</sub> /g)	H <sub>2</sub> /Mn (molH <sub>2</sub> /molMn)	Acidez (mmolNH <sub>3</sub> /g)	Consumo H <sub>2</sub> (mmolH <sub>2</sub> /g)	H <sub>2</sub> /Mn (molH <sub>2</sub> /molMn)	Acidez (mmolNH <sub>3</sub> /g)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	1,33	0	3,52	0,44	0,00	2,49
<b>15Mn-85Ce</b>	1,69	1,33	4,06	1,12	1,25	3,66
<b>50Mn-50Ce</b>	3,04	0,76	5,22	3,65	1,05	3,41
<b>80Mn-20Ce</b>	5,02	0,65	5,07	6,67	2,10	3,36
<b>85Mn-15Ce</b>	5,31	0,62	5,35	6,91	0,93	2,64
<b>90Mn-10Ce</b>	5,84	0,66	6,36	8,58	0,99	3,18
<b>MnO<sub>x</sub></b>	6,53	0,54	3,08	5,85	0,48	1,37

A altas cargas de Mn (superiores a 50%), las muestras presentan dos picos de reducción en el rango de temperatura entre 200 y 450 °C que están asociados a la reducción del Mn y del Ce superficial, aunque este último apenas es apreciable debido a que el Mn tiene un consumo mucho mayor de H<sub>2</sub>. El primero de los picos, que está relacionado con la reducción del Mn en alto estado de oxidación, se desdobra a su vez en otros dos subpicos situados a 240-270 °C y 280-305 °C. La causa de este desdoblamiento puede estar unida a la existencia de dos tipos de Mn en el catalizador, uno perteneciente a la estructura de óxido mixto, y otro en forma cristales de MnO<sub>x</sub> procedentes de la saturación de la fase de la fase fluorita. Esto concuerda con los resultados obtenidos a partir de la técnica de XRD, en los cuales se observó que, a altas cargas de Mn, los catalizadores sintetizados por co-precipitación presentaban picos asociados a la fase fluorita y a cristales de MnO<sub>x</sub>. Se ha propuesto que el primero de estos subpicos puede relacionarse con la reducción de los cristales de MnO<sub>x</sub>, ya que al proceder de la segregación de la disolución sólida tendría mejor acceso al H<sub>2</sub> y además se vería beneficiado por las vacantes de oxígeno generadas por el Mn introducido en la estructura del CeO<sub>2</sub>. Esto es coherente con el aumento en el área que tiene dicho subpico y el descenso en el área del segundo subpico con la carga de Mn. Por otro lado, el segundo de estos subpicos se relaciona con la reducción de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Por último, el segundo pico de reducción a alta temperatura, 370-430 °C, se debe a la reducción del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, siendo el último estado de reducción MnO (Yang y cols., 2019).

El aumento del contenido de Mn tiene un efecto directo en el consumo de H<sub>2</sub>, ya que éste aumenta con dicha carga como se puede observar en la Tabla 8, que muestra el consumo total de H<sub>2</sub> de las muestras.

Por su parte, los resultados de TPR para los catalizadores sintetizados por sol-gel, Figura 7B, muestran, a bajas cargas de Mn, resultados muy parecidos a los obtenidos en co-precipitación. No obstante, a altas cargas de Mn las diferencias se hacen más notables, obteniéndose mayores temperaturas de reducción y perfiles formados por dos picos de reducción, con mayor solapamiento. Este hecho pone de manifiesto que a altas carga de Mn el método de sol-gel empeora la reducibilidad de las muestras, lo cual puede estar asociado a una disminución de las vacantes de oxígeno con respecto a los catalizadores obtenidos por co-precipitación. Cabe destacar que en los perfiles de reducción de los catalizadores sintetizados por el método

de sol-gel no aparece el desdoblamiento del primer pico de reducción observado en co-precipitación. Este hecho puede ser debido a que no existen cristales de  $\text{MnO}_x$  de gran tamaño en la superficie que se puedan reducir a una menor temperatura, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en XRD donde, para altas cargas de Mn, las muestras presentan estructuras amorfas. El aumento de carga de Mn está asociado también a un aumento del consumo de  $\text{H}_2$ , como se puede ver en la Tabla 8.

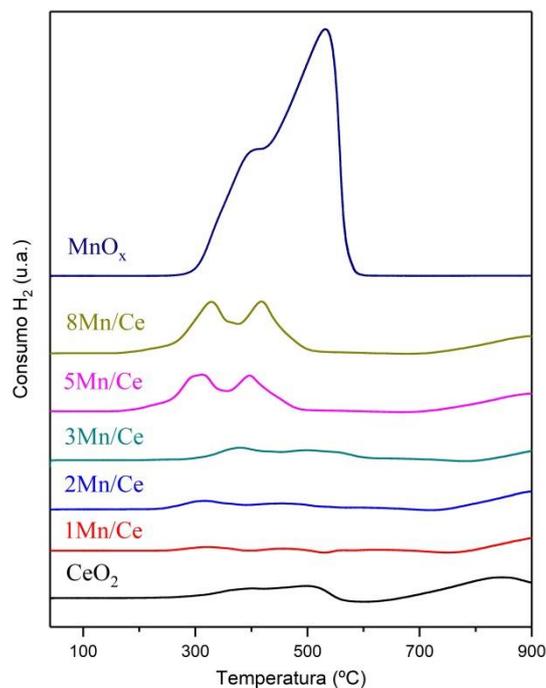
#### 4.1.3.2. Catalizadores soportados

Las propiedades redox de las muestras preparadas por impregnación se muestran en la Figura 8, en la cual se puede observar que presentan resultados totalmente diferentes a los catalizadores máscicos. La muestra de  $\text{MnO}_x$  puro muestra dos picos de reducción a 398 °C y 532 °C. Debido a la complejidad que presenta el  $\text{MnO}_x$ , compuesto por  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , como se ha comprobado por medio de XRD, se puede deducir que el primer pico corresponde a la reducción de  $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y el segundo pico de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $\text{MnO}$  (Xie y cols., 2016).

**Tabla 9.** Consumo total de  $\text{H}_2$  y relación de  $\text{H}_2/\text{Mn}$  para  $\text{H}_2$ -TPR y  $\text{NH}_3$  desorbido para  $\text{NH}_3$ -TPD en los catalizadores soportados.

	IMPREGNACIÓN		
	$\text{H}_2$ -TPR		$\text{NH}_3$ -TPD
	Consumo $\text{H}_2$ (mmol $\text{H}_2$ /g)	$\text{H}_2/\text{Mn}$ (mol $\text{H}_2$ /molMn)	Acidez (mmol $\text{NH}_3$ /g)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0,43	0	2,62
<b>1Mn/Ce</b>	0,1	0,58	3,14
<b>2Mn/Ce</b>	0,33	0,94	2,99
<b>3Mn/Ce</b>	0,73	1,41	2,67
<b>5Mn/Ce</b>	1,16	1,27	3,27
<b>8Mn/Ce</b>	1,48	0,95	2,38
<b>MnO<sub>x</sub></b>	5,3	0,42	-

El  $\text{CeO}_2$  puro presenta un perfil de reducción parecido al obtenido en los métodos de co-precipitación y sol-gel, teniendo 2 picos, uno a 516 °C que corresponde a la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  de la superficie y otro a 842 °C correspondiendo a la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  y oxígeno presente en la red  $\text{CeO}_2$  (Xie y cols., 2016). En cuanto a los catalizadores Mn/Ce, en comparación con los puros presentan picos de reducción a menores temperaturas, 300-330 °C y 395-420 °C, respectivamente, debido a la interacción del Mn con el soporte (Mori y cols., 2017). En comparación con los catalizadores máscicos, éstos presentan temperaturas menores de reducción que los catalizadores preparado por impregnación, debido a la mayor interacción entre el Mn y el Ce. Además, con la incorporación de Mn se observa que los consumos de  $\text{H}_2$  se incrementan, destacando que para cargas superiores a 5% máscicas de Mn el consumo aumenta drásticamente, por lo que puede deberse a la aparición de aglomeraciones de cristales de  $\text{MnO}_x$ . Los consumos de  $\text{H}_2$  totales de las muestras se han recogido en la Tabla 9 donde se observa que estos consumos van aumentando con la carga de Mn.



**Figura 8.** H<sub>2</sub>-TPR: Impregnación

#### 4.1.4. Propiedades ácidas

Los catalizadores se han caracterizado mediante la técnica de NH<sub>3</sub>-TPD para conocer sus propiedades ácidas.

##### 4.1.4.1. Catalizadores máxicos

Las propiedades ácidas de los catalizadores máxicos se representan en la Figura 9, en la que se puede observar que existen diferencias respecto al método de síntesis. El MnO<sub>x</sub> preparados por co-precipitación presenta un pico de desorción del NH<sub>3</sub> a baja temperatura en torno a 100 °C y otro a alta temperatura sobre 187 °C. El pico de desorción a baja temperatura se asocia a la acidez de tipo Brønsted, mientras que el situado a alta temperatura está relacionado con la acidez de tipo Lewis. Esto se debe a que la unión entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el catalizador es más débil y por tanto menos estable térmicamente que la coordinación de NH<sub>3</sub> al adsorberse sobre un centro Lewis (Yao y cols., 2017). Por su parte, el CeO<sub>2</sub> puro presenta un único pico de desorción en torno a 110 °C que se atribuye a la acidez de Brønsted.

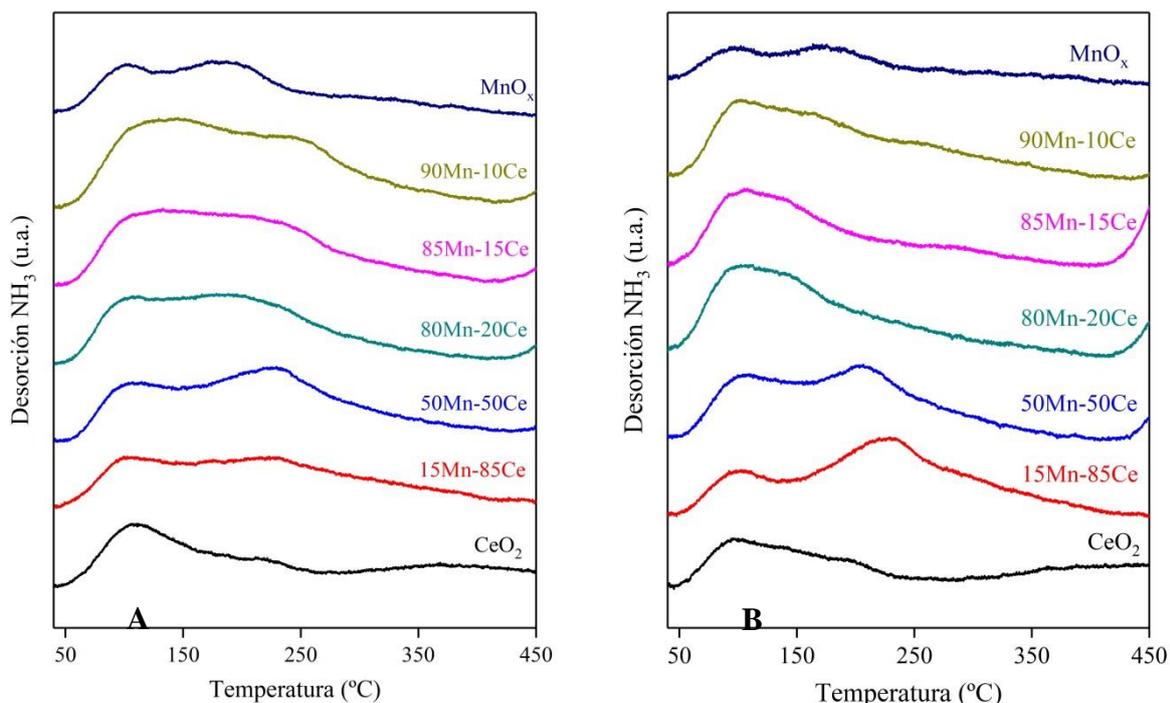
Respecto a los catalizadores bimetálicos, el aumento de la carga de Mn favorece la aparición de un pico a 230 °C aumentando por tanto la acidez de tipo Lewis con respecto al pico de desorción a 100 °C y que se asocia a la acidez Brønsted. Cargas superiores al 50% de Mn producen un descenso de la acidez tipo Lewis en beneficio de la de tipo Brønsted.

En cuanto a los valores totales de acidez, la adición de Mn a los catalizadores produce un aumento de la acidez total, como se muestra en la Tabla 8. Este aumento de la acidez provoca un efecto positivo en la reacción SCR (You y cols., 2017).

Los catalizadores máxicos preparados por el método sol-gel, Figura 9B, presentan resultados muy parecidos a los de co-precipitación en el caso de los dos óxidos puros, siendo la temperatura de desorción 95 °C para la acidez de Brønsted tanto para el MnO<sub>x</sub> como para el

CeO<sub>2</sub> y 175 °C para la acidez de Lewis en el MnO<sub>x</sub>. Sin embargo, la acidez total de los óxidos puros se ve reducida aplicando esta técnica como método de preparación, en especial la del MnO<sub>x</sub> puro, como se puede comprobar en la Tabla 8.

En los catalizadores compuestos por Mn-Ce, al igual que para co-precipitación, bajas cargas de Mn producen un aumento en los picos correspondientes a la acidez de Lewis con respecto a la de Brønsted, siendo este aumento más notorio para sol-gel. Además, el aumento de Mn produce un desplazamiento hacia menores temperaturas de desorción del pico asociado a la acidez de tipo Lewis en los catalizadores sintetizados por sol-gel. Altas cargas de Mn, superiores al 80%, producen un descenso en la acidez de Lewis uniéndose con el pico de acidez Brønsted. Además, la acidez en los catalizadores Mn-Ce no se ve alterada por la incorporación de Mn a diferencia de lo observado en co-precipitación, aunque el valor de la acidez siempre está por encima de los óxidos puros.

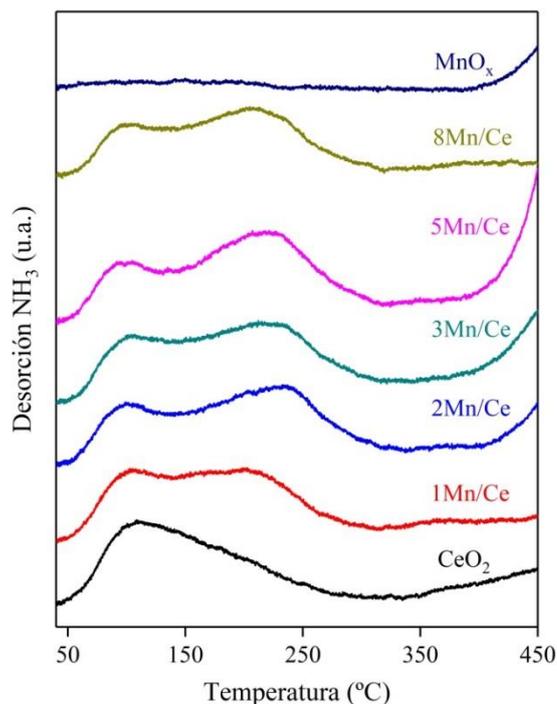


**Figura 9.** NH<sub>3</sub>-TPD: A) Co-precipitación y B) Sol-gel.

#### 4.1.4.2. Catalizadores soportados

Las muestras preparadas mediante el método de impregnación, Figura 10, muestran un pico a baja temperatura en torno a 105 °C asociado a la acidez de Brønsted para el CeO<sub>2</sub>. Por su parte, en el MnO<sub>x</sub> no se aprecia ninguna acidez, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Gong y cols. (2017) en la NH<sub>3</sub>-TPD de β-MnO<sub>2</sub>. Esto está en consonancia con los resultados obtenidos por XRD, en los que se observó la fase β-MnO<sub>2</sub>.

Para los catalizadores Mn/Ce se aprecia un aumento de la desorción de NH<sub>3</sub> a alta temperatura conforme se aumenta la carga de Mn, por lo que la acidez de Lewis se ve favorecida con la incorporación de Mn. Sin embargo, los valores de acidez total no presentan ningún tipo de tendencia con respecto al aumento de la carga de Mn, aunque siempre presentan valores menores que los catalizadores máscicos, concretamente para el método de co-precipitación. Los valores de acidez total obtenidos para los catalizadores soportados se muestran en la Tabla 9.



**Figura 10.** NH<sub>3</sub>-TPD: Impregnación.

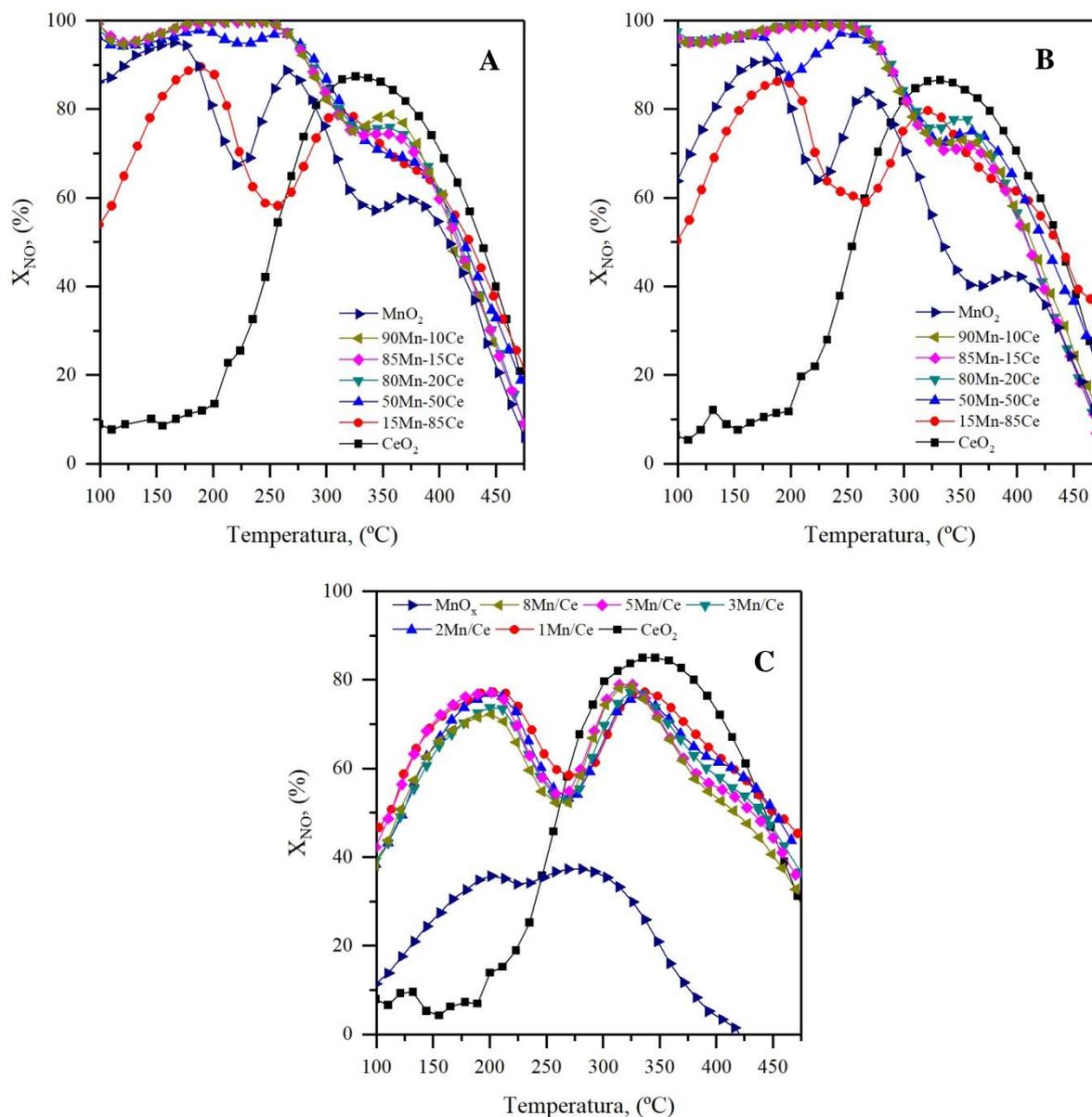
## 4.2. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LOS CATALIZADORES

Actualmente, la mayoría de los trabajos que estudian el efecto del método de preparación y composición de catalizadores con formulación MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> se centran exclusivamente en el análisis de la reacción SCR o la oxidación de compuestos COV. Sin embargo, existen trabajos (Gallastegi-Villa, 2016) en los que se ha comprobado que dichas reacciones pueden tener influencia una sobre la otra, de ahí la importancia de realizar su estudio de forma simultánea para este tipo de aplicaciones. A continuación, se muestran los resultados de las pruebas de actividad catalítica.

El rendimiento catalítico de los catalizadores MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> se determinó mediante las conversiones de NO y o-DCB obtenidas en función de la temperatura, con las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 3. Los datos obtenidos para cada método de preparación se representan en las denominadas curvas *light-off*.

### 4.2.1. Efecto del método de preparación de los catalizadores de MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> en el proceso dDiNO<sub>x</sub>

Los resultados de los ensayos de actividad catalítica se muestran en la Figura 11. El catalizador MnO<sub>x</sub> sintetizado por co-precipitación presenta conversiones superiores al 90% a temperaturas inferiores a 200 °C. Temperaturas superiores producen un descenso de la conversión de NO, la cual se recupera a la temperatura de 275 °C. No obstante, el valor de conversión de NO obtenido en este segundo máximo (90%) es menor que el encontrado a baja temperatura. Temperaturas superiores a 275 °C producen un descenso drástico de la conversión, la cual se mantiene constante con un valor de 60% en el rango de temperaturas entre 320 y 390 °C, pasado el cual vuelve a disminuir hasta la temperatura final del experimento. Por su parte, el catalizador MnO<sub>x</sub> sintetizado por sol gel presenta la misma tendencia que el sintetizado por co-precipitación aunque con conversiones de NO menores (conversión de NO a 175 °C 90% y conversión a 375 °C 40%).



**Figura 11.** Conversiones de NO en el proceso dDiNOx: A) Co-precipitación; B) Sol-gel y C) Impregnación.

Por otro lado, el  $MnO_x$  preparado por el método de impregnación, Figura 11C, muestra una actividad mucho menor con respecto a los catalizadores másicos. En este caso, la actividad catalítica no supera el 40% de conversión de NO en todo el rango de temperaturas, disminuyendo drásticamente a partir de 300 °C. Hay que destacar que a temperaturas superiores a 425 °C se obtienen conversiones negativas, lo cual está asociado a la presencia de reacciones secundarias en las que se produce NO como subproducto. La reacción secundaria más importante es la oxidación del  $NH_3$ .



Los catalizadores compuestos por  $\text{CeO}_2$  (co-precipitación, sol-gel e impregnación) presentan la misma tendencia en su comportamiento catalítico. El aumento de temperatura produce un aumento de la conversión de NO, llegando a un máximo situado entre 300 y 375 °C. Aquí hay que destacar que aunque la tendencia de los catalizadores sintetizados por los tres métodos sea igual, la conversión máxima obtenida no lo es, siendo el catalizador sintetizado por co-precipitación el que ha permitido obtener mayores conversiones, seguido por el de sol-gel e impregnación. Temperaturas superiores producen un descenso drástico de la conversión debido a la Ecuación 6.

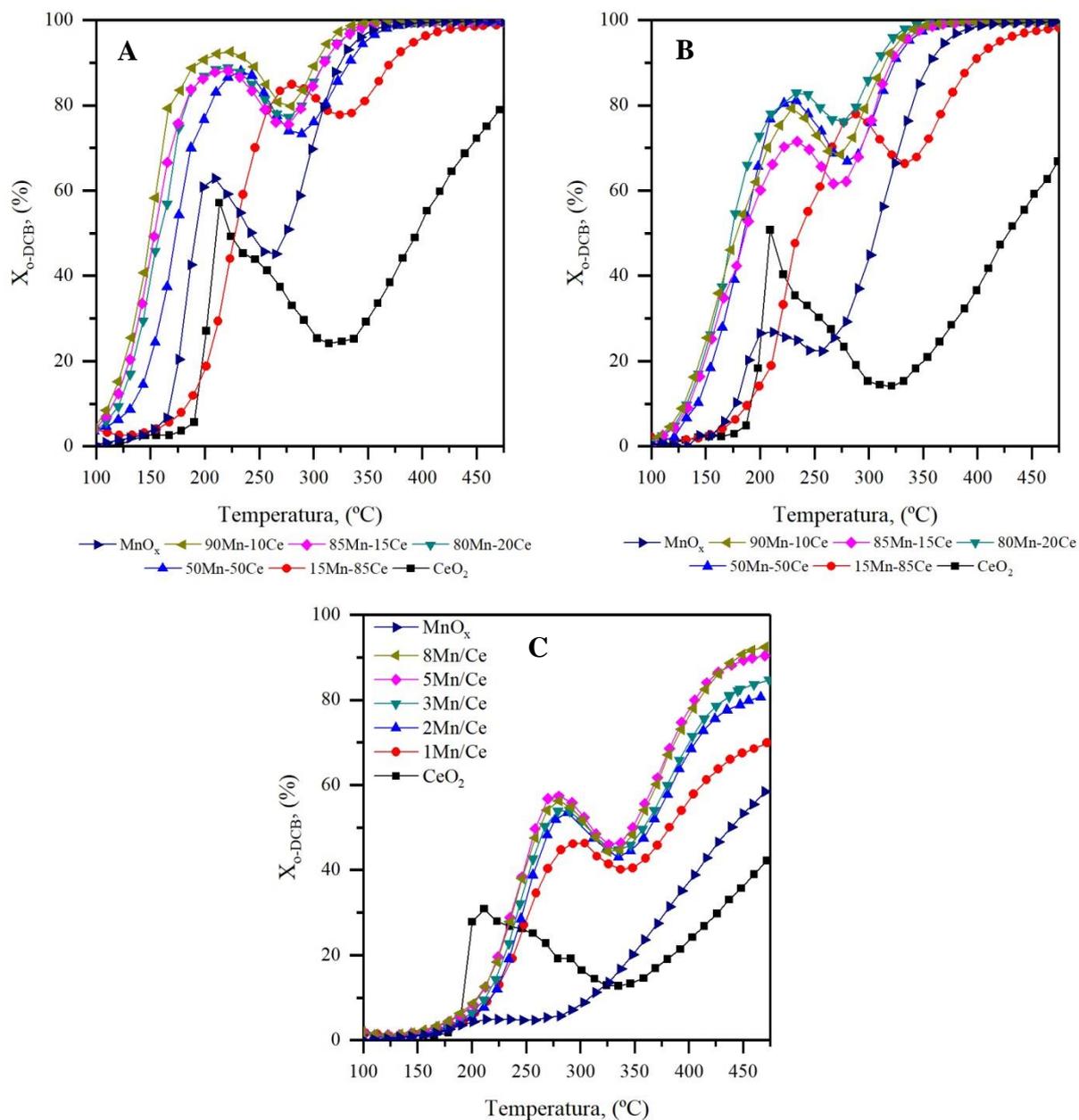
En el caso de los catalizadores compuestos por Mn y Ce, éstos tienen comportamientos diferentes dependiendo de la carga de Mn y de su método de preparación. Para los catalizadores máxicos, cargas inferiores a 50% muestran una tendencia similar que la observada para el catalizador formado por  $\text{MnO}_x$ . No obstante, presentan algunas diferencias, ya que en el rango de 100-200 °C se observan menores conversiones que con los óxidos puros, mientras que a altas temperaturas, superiores a 300 °C, la conversión obtenida es mayor. Cargas superiores al 50% de Mn producen conversiones totales de NO a temperaturas inferiores a 275 °C. Por su parte, temperaturas superiores producen un primer descenso de la conversión, que se mantiene constante entre 60-80% dentro del rango de temperatura de 325-380 °C. Temperaturas superiores a ésta producen un segundo descenso de la conversión de NO.

Por otro lado, en los catalizadores soportados (Figura 11C) la conversión de NO es prácticamente igual e independientemente de la carga de Mn. En primer lugar, el aumento de temperatura hasta 200 °C produce un aumento de la conversión hasta llegar al 70-80%. Seguidamente, las muestras experimentan una disminución en la conversión que se prolonga hasta 275 °C, donde ocurre un cambio de tendencia volviendo a aumentar la conversión. La conversión máxima alcanzada es prácticamente la misma que la anterior y tiene lugar a 325 °C, a partir de la cual vuelve a disminuir con el aumento de temperatura.

Respecto a la oxidación de o-DCB, los resultados obtenidos para los catalizadores describen una conversión con la característica curva de tipo S. En el caso de los óxidos puros, Figura 12, el  $\text{MnO}_x$  no presenta actividad catalítica a temperaturas inferiores a 150 °C. Sin embargo, temperaturas mayores producen un aumento de la conversión de o-DCB, la cual disminuye o se mantiene constante dependiendo del método de preparación dentro del rango de temperaturas de 200-275 °C. Temperaturas superiores producen un aumento de la conversión de o-DCB, la cual llega a ser total en los catalizadores máxicos a partir de 400 °C, mientras que en los catalizadores soportados se obtiene como máximo un 60% a 475 °C.

El  $\text{CeO}_2$  presenta tendencias similares en los tres métodos de síntesis, siendo similar al  $\text{MnO}_x$ . A bajas temperaturas no presenta actividad catalítica para la oxidación de o-DCB. No obstante, temperaturas mayores provocan un aumento de la conversión, la cual disminuye en el rango de temperaturas 225-325 °C. Temperaturas superiores a ésta provocan un aumento de la conversión de o-DCB, que alcanza su máximo a 475 °C (co-precipitación 80%, sol-gel 60% e impregnación 40%).

Por su parte, en los catalizadores formados por Mn y Ce, el aumento de la carga de Mn provoca un aumento de la conversión de o-DCB a menores temperaturas con respecto al  $\text{MnO}_x$  en los catalizadores máxicos (Figura 12A y 12B). Además, entre los catalizadores máxicos, los catalizadores sintetizados por co-precipitación permiten obtener mayores conversiones que los sintetizados por sol-gel, obteniendo en ambos conversiones totales por encima de 350 °C.



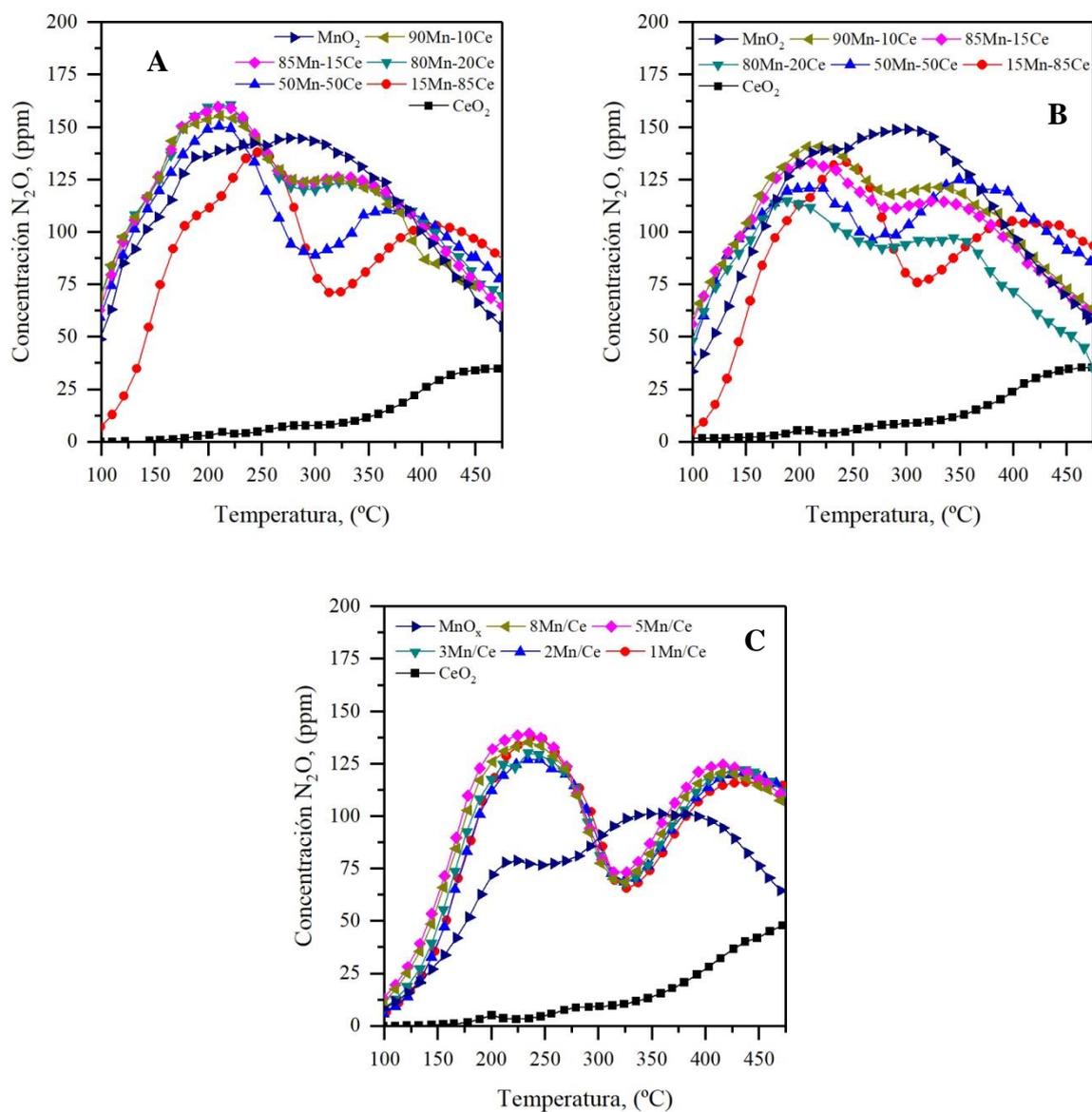
**Figura 12.** Conversiones de o-DCB en el proceso dDiNOx: A) Co-precipitación; B) Sol-gel y C) Impregnación.

Los catalizadores soportados, Figura 12C, presentan la misma tendencia que los catalizadores másicos. No obstante, la síntesis por impregnación no presenta actividad catalítica tan elevada en la oxidación de o-DCB en comparación con los catalizadores másicos. Respecto al efecto de la carga de Mn en los soportados, a baja temperatura no existe diferencia entre las diferentes cargas adicionales de Mn. Sin embargo, a temperaturas superiores a 325 °C se obtienen mayores conversiones de o-DCB, lo que se relaciona con una mayor carga de Mn, en un rango de 70-90% a 475 °C.

#### 4.2.2. Subproductos derivados de la reducción del NO y la oxidación del o-DCB

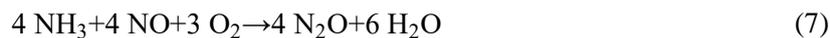
Los ensayos de caracterización han demostrado que la adición de Ce a los óxidos de manganeso mejora las propiedades catalíticas. Además, se corrobora que el método de

preparación tiene consecuencia en la actividad catalítica, donde los catalizadores másicos obtienen mejores resultados en la eliminación de NO y o-DCB. Sin embargo, la conversión de estos compuestos no es el único parámetro a tener en cuenta para determinar que método y carga de Mn es la óptima, ya que se debe verificar si los contaminantes han sido eliminados selectivamente hacia los productos deseados. Por ello, se registró la formación de  $N_2O$ , NO, CO y subproductos orgánicos clorados.



**Figura 13.** Formación de  $N_2O$  en el proceso dDiNOx: A) Co-precipitación; B) Sol-gel; C) Impregnación.

El proceso SCR tiene como objetivo la eliminación del NO formando únicamente  $N_2$  y vapor de agua. No obstante, la reducción de NO mediante SCR produce cantidades de otros productos, como son  $N_2O$  (Figura 13) y  $NO_2$  (Figura 14). La formación de  $N_2O$  puede deberse a la oxidación del  $NH_3$  tanto con  $O_2$  como con NO y/o a la descomposición del NO.

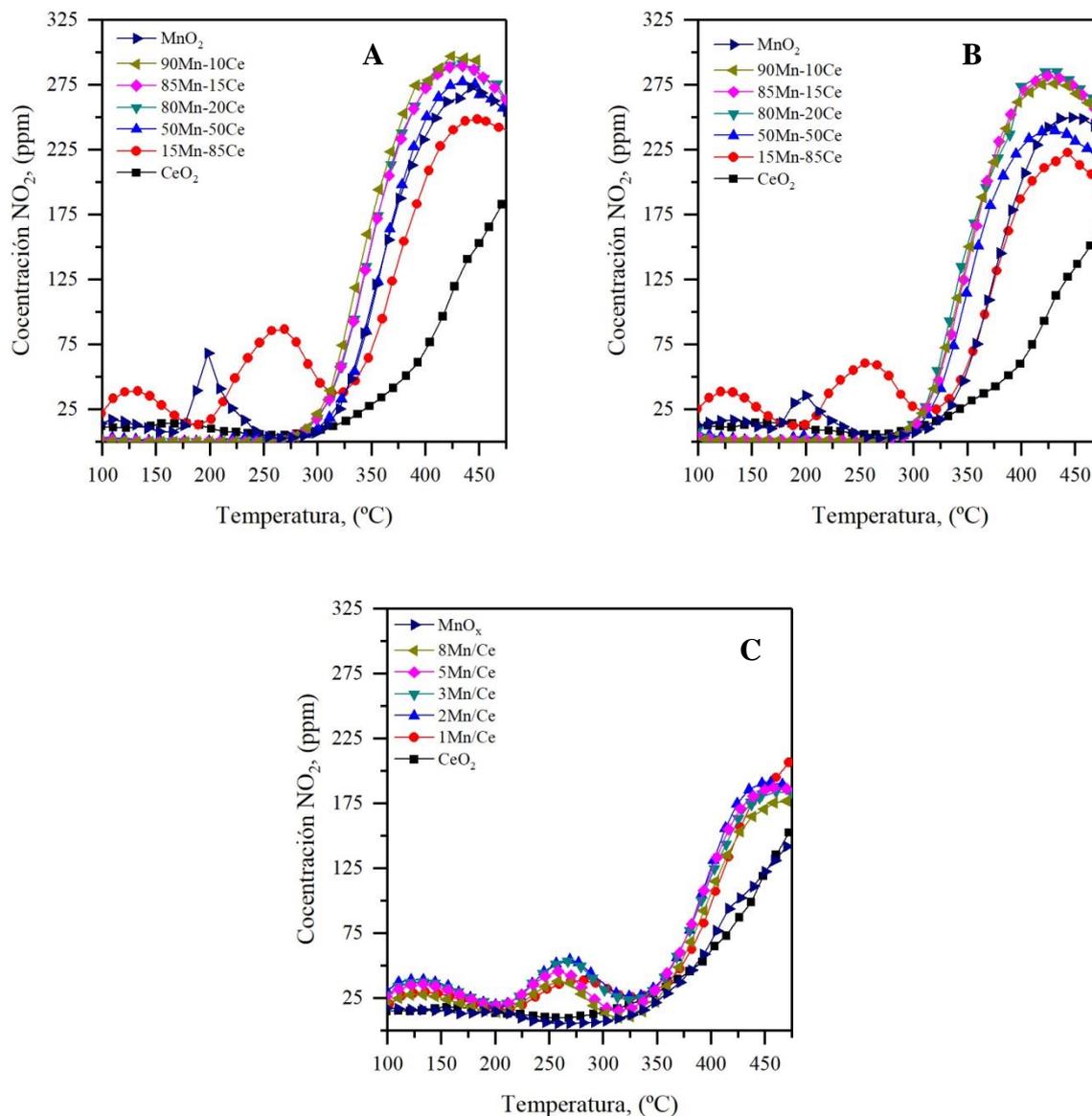


En la Figura 13, se observa que la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  muestra dos máximos, a baja y alta temperatura para los catalizadores de Mn y Ce, independientemente del método de síntesis utilizado. Como se puede observar, todos los catalizadores bimetalicos presentan producción de  $\text{N}_2\text{O}$ , siendo ésta mayor a menores temperaturas cuando la carga de Mn es mayor. Esto contrasta con la baja producción obtenida con los catalizadores formados por  $\text{CeO}_2$ , especialmente a baja temperatura. Esto sugiere que el  $\text{N}_2\text{O}$  es una especie cuya producción se ve favorecida por la presencia de Mn. Comparando los catalizadores másicos (Figura 13A y 13B), el método de sol-gel presenta menos formación de  $\text{N}_2\text{O}$  que el de co-precipitación en los máximos asociados a baja temperatura y alta temperatura. Por su parte, la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  sobre los catalizadores soportados (Figura 13C), no presenta ningún tipo de relación con el aumento de Mn, y los máximos son más definidos que en los catalizadores másicos y con menor producción de  $\text{N}_2\text{O}$ .

En el caso del  $\text{NO}_2$ , su formación principalmente está asociada a la oxidación del NO. Sin embargo, el proceso SCR es capaz de reducirlo a  $\text{N}_2$  y vapor de agua como demuestra la Ecuación 1.

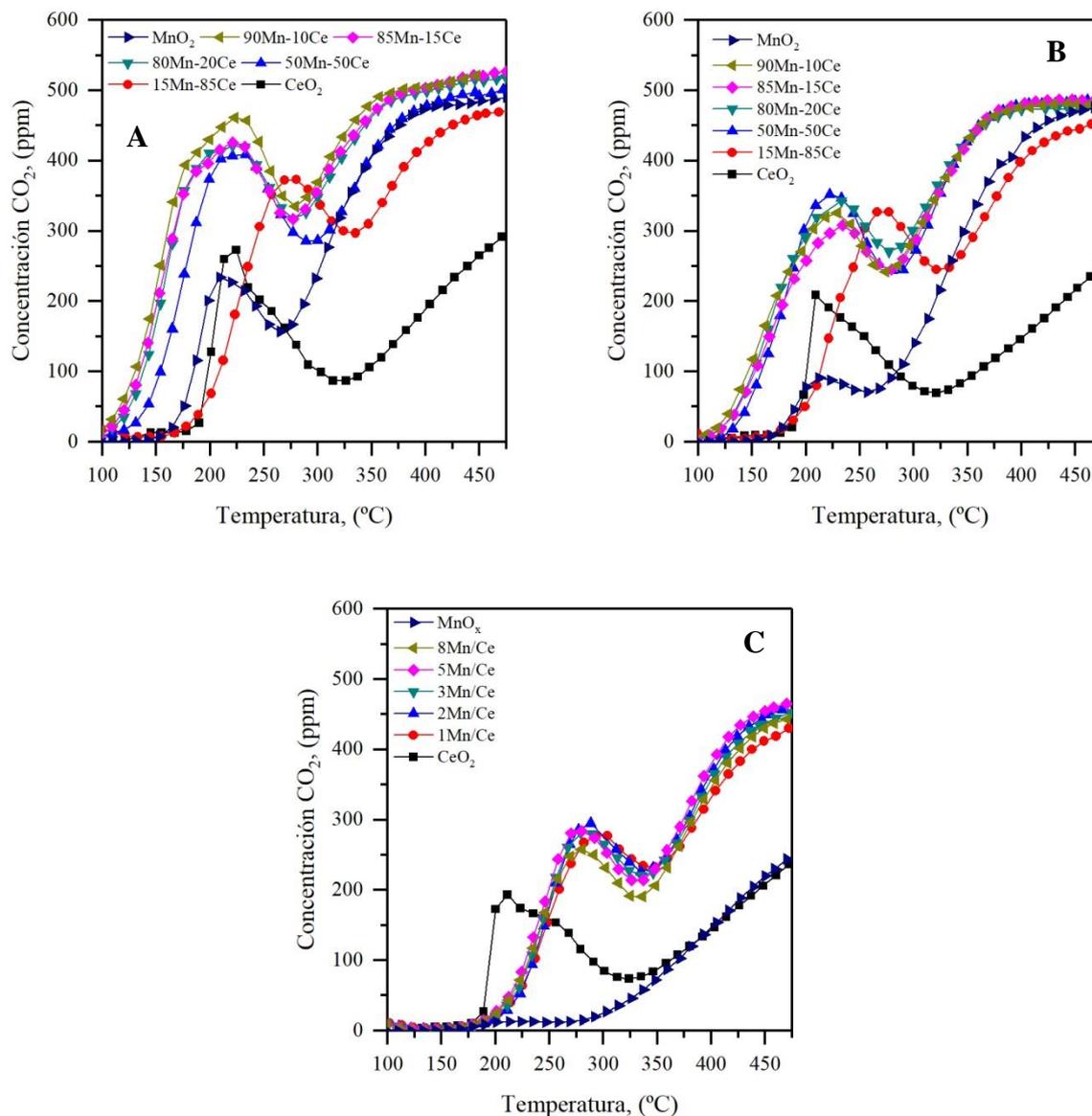


En la Figura 14, se observa cómo la formación de  $\text{NO}_2$  se asemeja a una curva tipo S, en la cual se diferencian dos etapas diferentes. Temperaturas bajas producen una formación mínima de  $\text{NO}_2$ . Sin embargo, a altas temperaturas la formación de  $\text{NO}_2$  comienza a aumentar, coincidiendo con la misma temperatura a la que disminuye la conversión de NO. Cabe destacar que los catalizadores másicos con bajas cargas de Mn presentan dos picos de formación a baja temperatura, siendo más notorios en co-precipitación que en sol-gel. En cambio, los catalizadores soportados de Mn/Ce, independientemente de la carga de Mn, presentan dos picos a baja temperatura y producen más  $\text{NO}_2$  a alta temperatura, aunque en todo el rango de temperaturas se genera menos  $\text{NO}_2$  que con los catalizadores másicos.



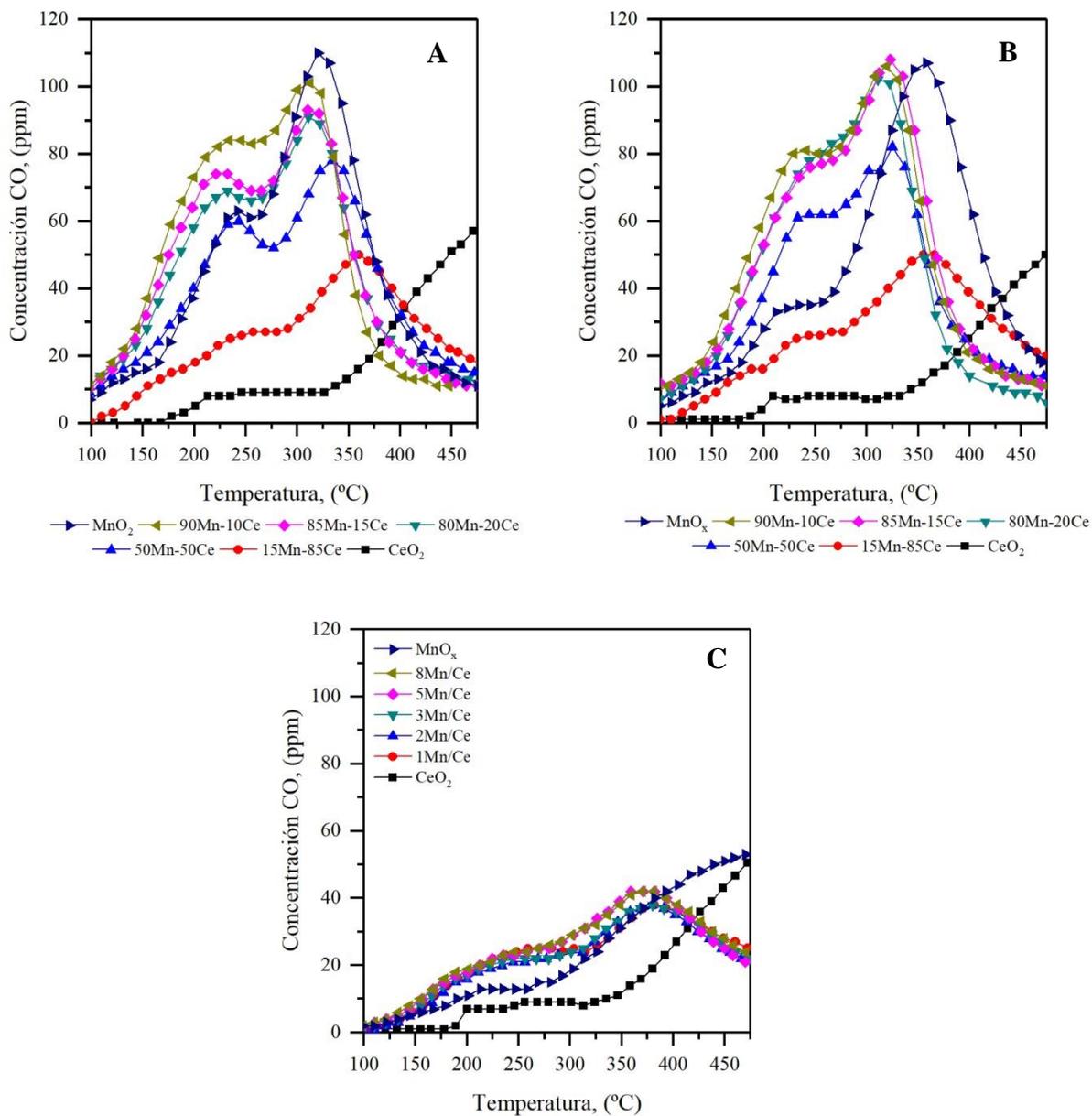
**Figura 14.** Formación de  $\text{NO}_2$  en el proceso dDiNO<sub>x</sub>: A) Co-precipitación; B) Sol-gel; C) Impregnación.

La formación de  $\text{CO}_2$  es sinónimo de que se completa la oxidación selectiva de o-DCB (Ecuación 2). Por eso, se cuantificó la cantidad de  $\text{CO}_2$  y CO generada en la reacción y que se representa en la Figura 15 y en la Figura 16, respectivamente. La cantidad de  $\text{CO}_2$  generada tiene la misma tendencia que la conversión de o-DCB, Figura 12. Además, durante todas las reacciones la concentración de  $\text{CO}_2$  se ha mantenido por encima de la de CO.



**Figura 15.** Formación de  $\text{CO}_2$  en el proceso dDiNOx: A) Co-precipitación; B) Sol-gel; C) Impregnación.

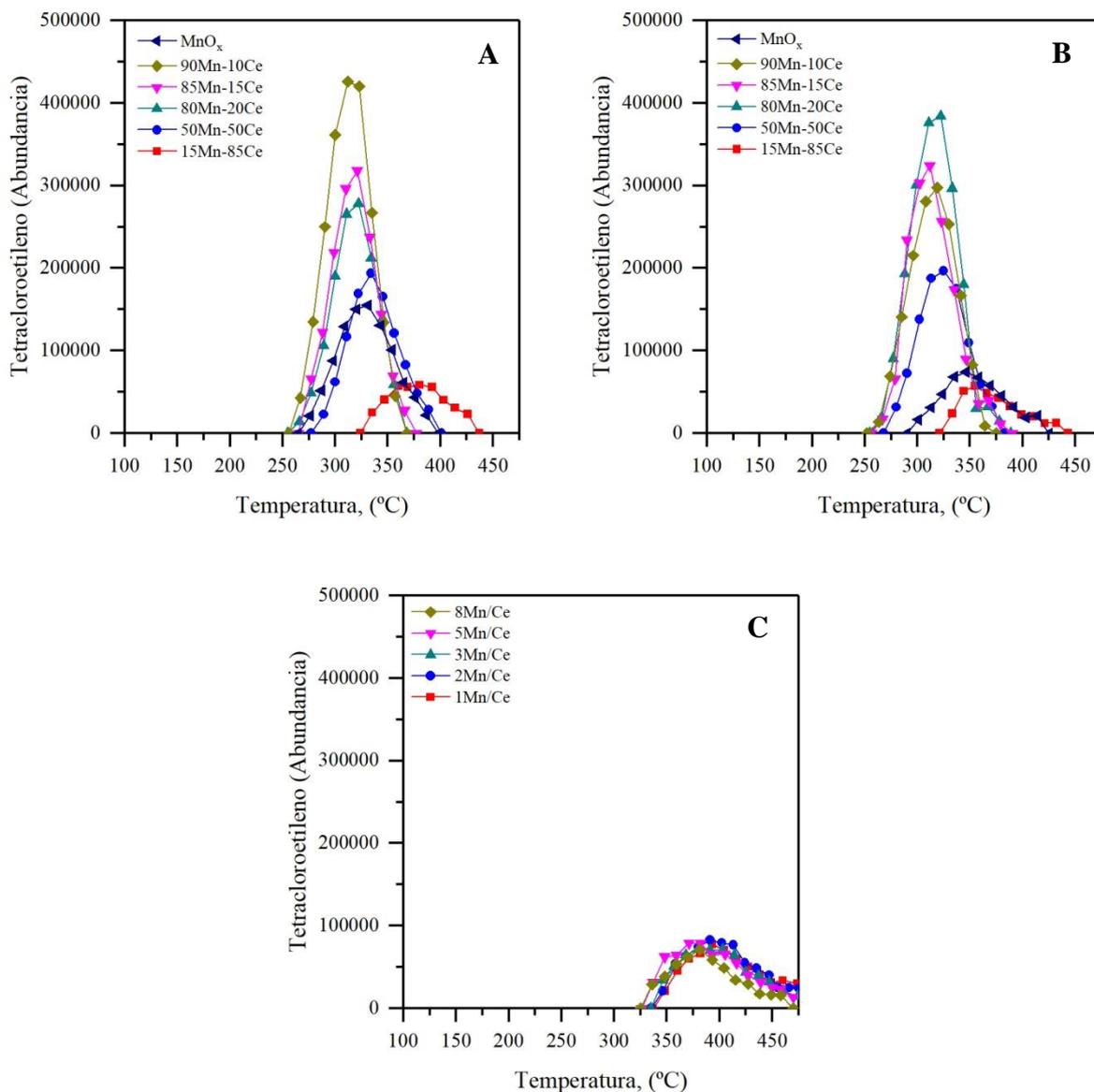
En la Figura 16, se representa la evolución de la concentración de CO en la corriente de salida. Se pueden observar dos etapas relacionadas con la carga de Mn y el método de preparación. En los catalizadores máscicos (Figura 16A y 16B), el  $\text{CeO}_2$  presenta un aumento de CO con la temperatura. Con bajas cargas de Mn (inferiores al 15% de Mn), la formación de CO va aumentando hasta un máximo a alta temperatura, tras el cual desciende drásticamente. En los catalizadores bimetalicos con altas cargas de Mn y en el  $\text{MnO}_x$ , se observan dos máximos de formación a baja y alta temperatura, encontrándose mayores cantidades de CO a alta temperatura. El máximo a baja temperatura se asocia con la desactivación del catalizador debida al envenenamiento por cloro a baja temperatura (Gallastegi-Villa, 2016). En el lado contrario, en los catalizadores bimetalicos soportados (Figura 16C), no se encuentran diferencias sustanciales. Los catalizadores preparados por impregnación producen menos CO que los máscicos.



**Figura 16.** Formación de CO en el proceso dDiNOx: A) Co-precipitación; B) Sol-gel; C) Impregnación.

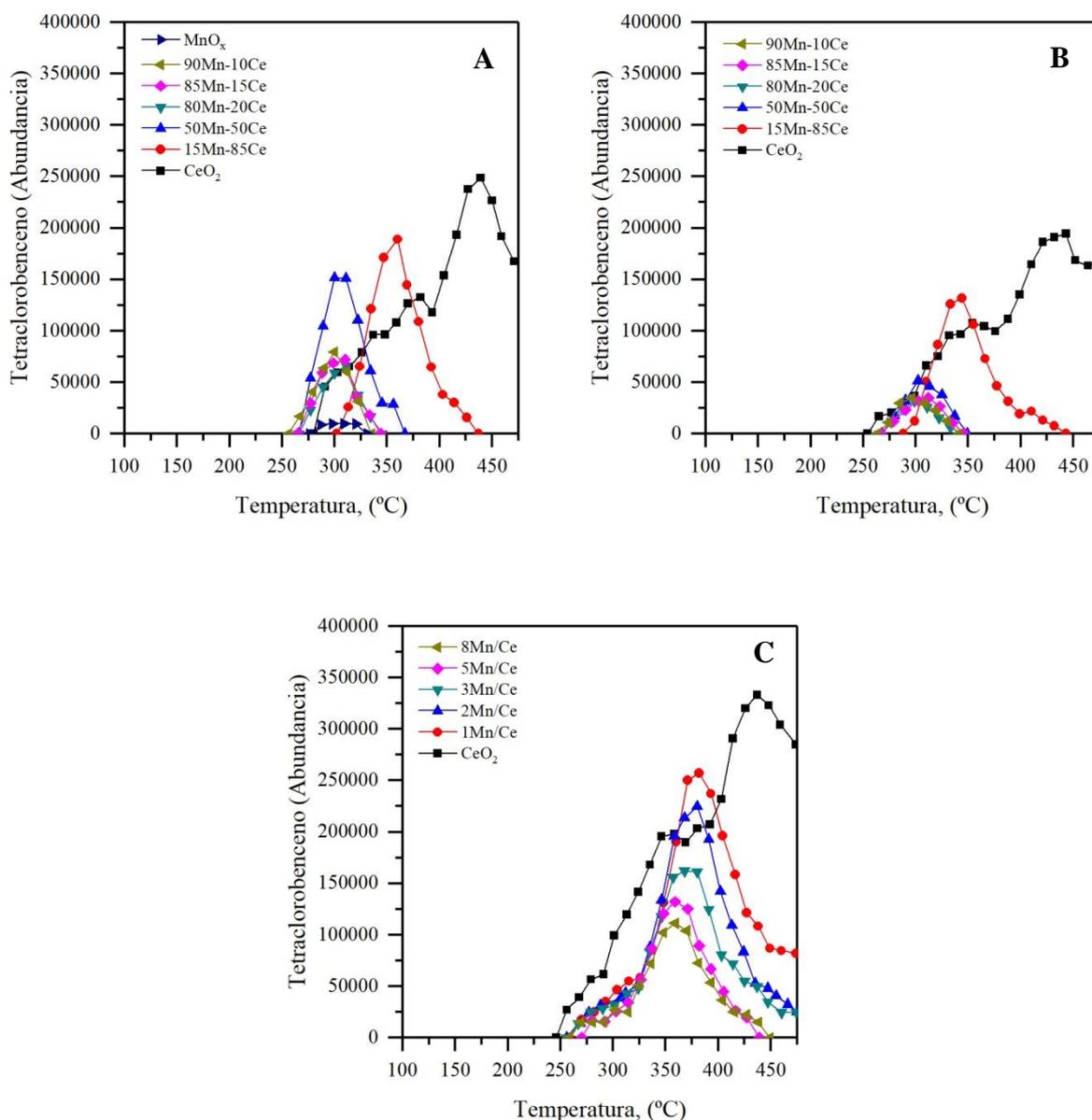
Además, la oxidación no selectiva de *o*-DCB provoca la aparición de compuestos orgánicos clorados, como son el tetracloroetileno y el tetraclorobenceno, que presentan toxicidad para la salud y el medio ambiente. Ambos compuestos aparecen a temperaturas superiores a 250 °C y en todos los catalizadores preparados, aunque en los catalizadores soportados la cantidad encontrada es mayor que en los soportados. En la Figura 17, se representa la cantidad de tetracloroetileno detectado a la salida de reacción, para los catalizadores preparados por los tres métodos de preparación. Altas cargas de Mn generan mayor cantidad de tetracloroetileno a menor temperatura. Sin embargo, el aumento de la cantidad formada en la oxidación, viene determinado por la eficacia del catalizador en la oxidación de *o*-DCB, como se puede observar en el método de sol gel, donde la mayor conversión *o*-DCB y la mayor cantidad de tetracloroetileno corresponde a la muestra de 80Mn-20Ce y, en el caso de co-precipitación, a

la muestra 90Mn-10Ce. En el caso de los catalizadores soportados, el tetracloroetileno se detecta a mayor temperatura. Las cantidades obtenidas son menores que en los másicos.



**Figura 17.** Formación de tetracloroetileno en el proceso dDiNO<sub>x</sub>: A) Co-precipitación; B) Sol-gel; C) Impregnación.

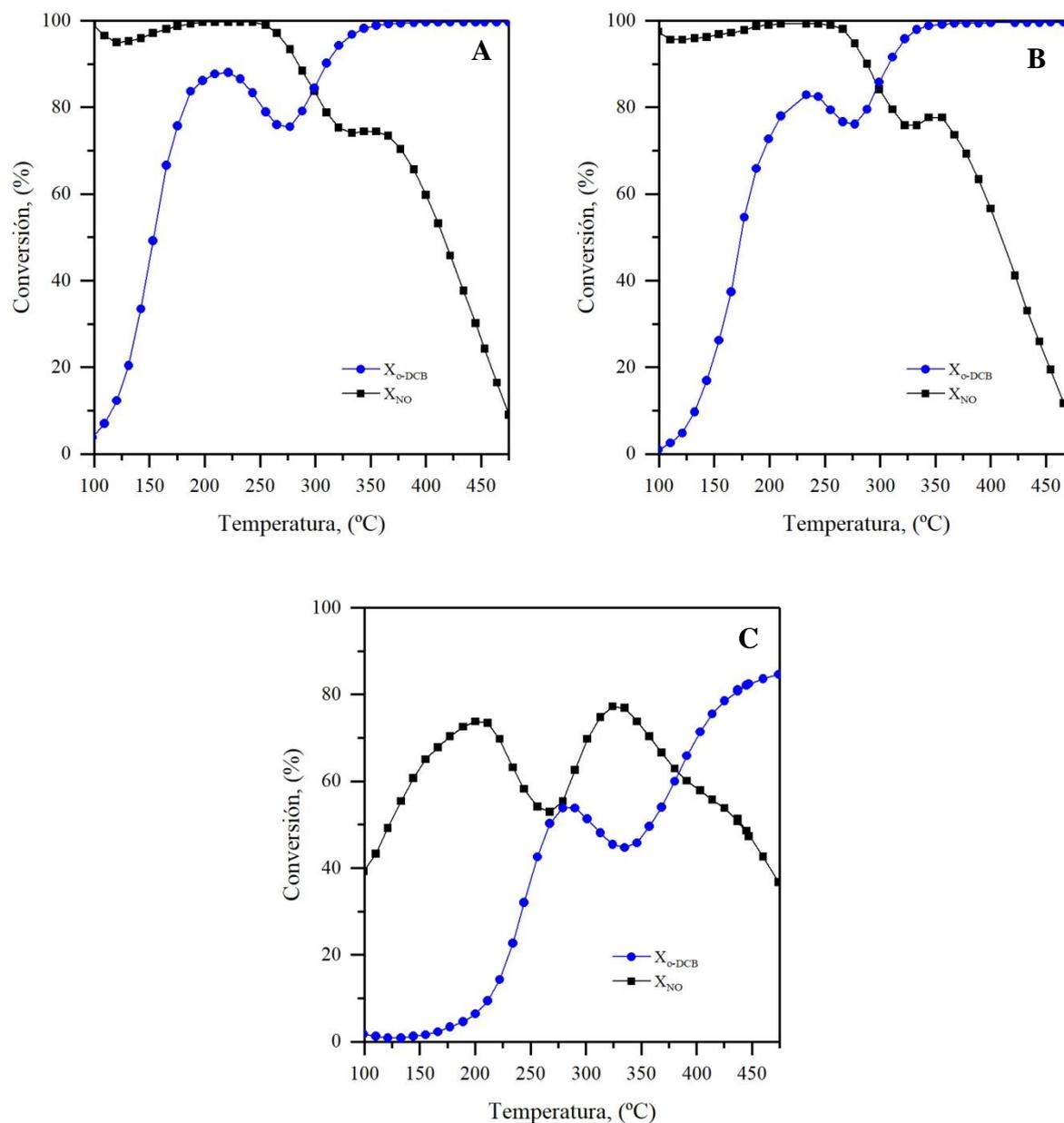
En el caso del tetraclorobenceno, el CeO<sub>2</sub> parece ser la fase activa donde se genera, ya que la formación de tetraclorobenceno por parte del MnO<sub>x</sub> es mínima o nula, como se puede observar en la Figura 18. Dentro de los catalizadores másicos, el aumento de la carga de Mn provoca una disminución en la temperatura para su generación y además reduciendo la cantidad generada. Se puede destacar que dentro del método sol-gel, se genera menos tetraclorobenceno que con catalizadores preparados por co-precipitación de la misma composición. Sin embargo, los catalizadores soportados presentan temperaturas más elevadas para la generación de tetraclorobenceno. Además generan cantidades mayores que van disminuyendo con el contenido de Mn.



**Figura 18.** Formación de tetrachlorobenceno en el proceso dDiNOx: A) Co-precipitación; B) Sol-gel; C) Impregnación.

De acuerdo con todo esto, los catalizadores máxicos han demostrado una mayor actividad catalítica (con los resultados obtenidos de conversión) y selectividad (subproductos producidos) en el proceso dDiNOx. Por un lado, los catalizadores preparados mediante co-precipitación presentan las mayores conversiones de los tres métodos. Además, entre las muestras preparadas, la 85Mn-15Ce (Figura 19A) presenta el mejor equilibrio entre conversiones y los compuestos de salida obtenidos de ambos procesos realizados simultáneamente. El 85Mn-15Ce presenta una excelente ventana de operación, 170-370 °C, en la cual se obtienen conversiones mayores del 75% en el proceso simultáneo de SCR y oxidación de o-DCB. Por otro lado, la muestra 80Mn-20Ce (Figura 19B) se corresponde con el mejor catalizador para el método sol-gel. En este caso, este catalizador presenta un rango ligeramente menor de operación óptimo, 195-365 °C y obtiene menores conversiones para

baja temperatura. Para finalizar, dentro de los catalizadores soportados, la muestra 3Mn/Ce (Figura 19C) presenta los mejores resultados, encontrándose muy por debajo de los resultados obtenidos en los catalizadores máxicos en la reducción de NO y oxidación de o-DCB.

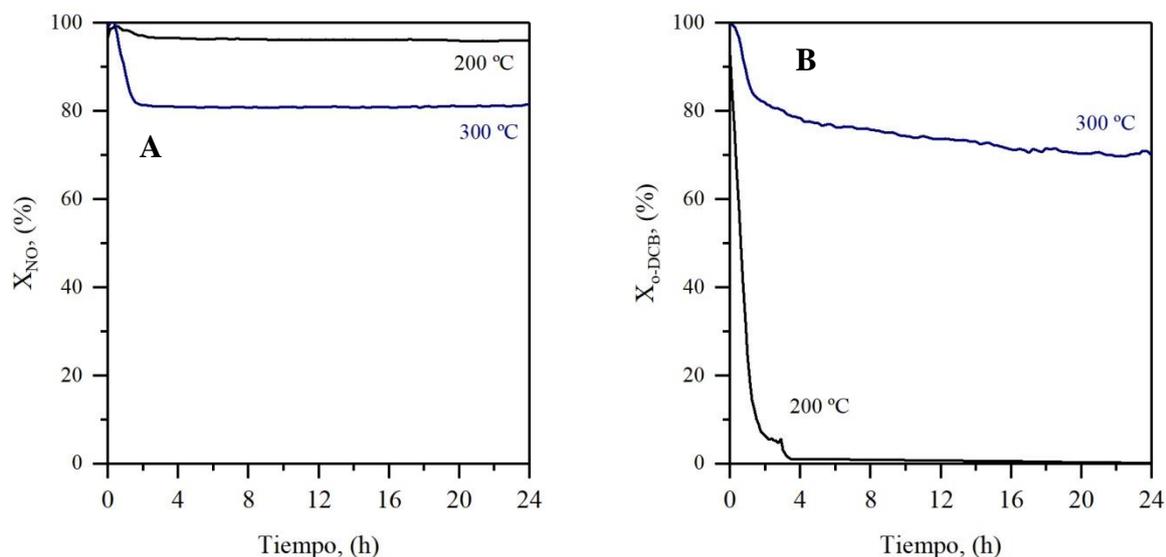


**Figura 19.** Comparación de la reducción de NO y oxidación de o-DCB de la mejor relación Mn y Ce dentro de cada uno de los métodos de preparación: A) 85Mn-15Ce co-precipitación; B) 80Mn-20Ce sol-gel y C) 3Mn/Ce Impregnación.

En consecuencia, el 85Mn-15Ce preparado por co-precipitación es el mejor catalizador sintetizado. Por ello, se llevaron a cabo diferentes tipos de experimentos con el fin de obtener más información sobre este catalizador. Así, se investigó la desactivación del catalizador durante 24 horas y a dos temperaturas diferentes, que corresponden con las máximas conversiones de ambos procesos: 200 y 300 °C, respectivamente. Además, se estudió la influencia de la adición de agua en la desactivación del catalizador a ambas temperaturas, así como su influencia mediante *light-off*.

#### 4.2.3. Desactivación e influencia del H<sub>2</sub>O en el catalizador 85Mn-15Ce preparado por co-precipitación

La desactivación de los catalizadores es un problema para el proceso dDiNOx. Por ello, en este trabajo, se ha estudiado la desactivación del catalizador 85Mn-15Ce de co-precipitación para observar el comportamiento a dos temperaturas diferentes. En la Figura 20, se observa cómo la desactivación derivada del proceso SCR es prácticamente nula a 200 °C. Para dicha temperatura, el NO experimentó un descenso desde el 100% hasta el 95% de conversión al cabo de 3 horas de funcionamiento, donde se mantuvo estable durante las 24 h del proceso. Por otro lado, la oxidación de o-DCB experimentó una gran desactivación, ya que en 4 h la actividad del catalizador bajó del 90% a ser prácticamente nula.

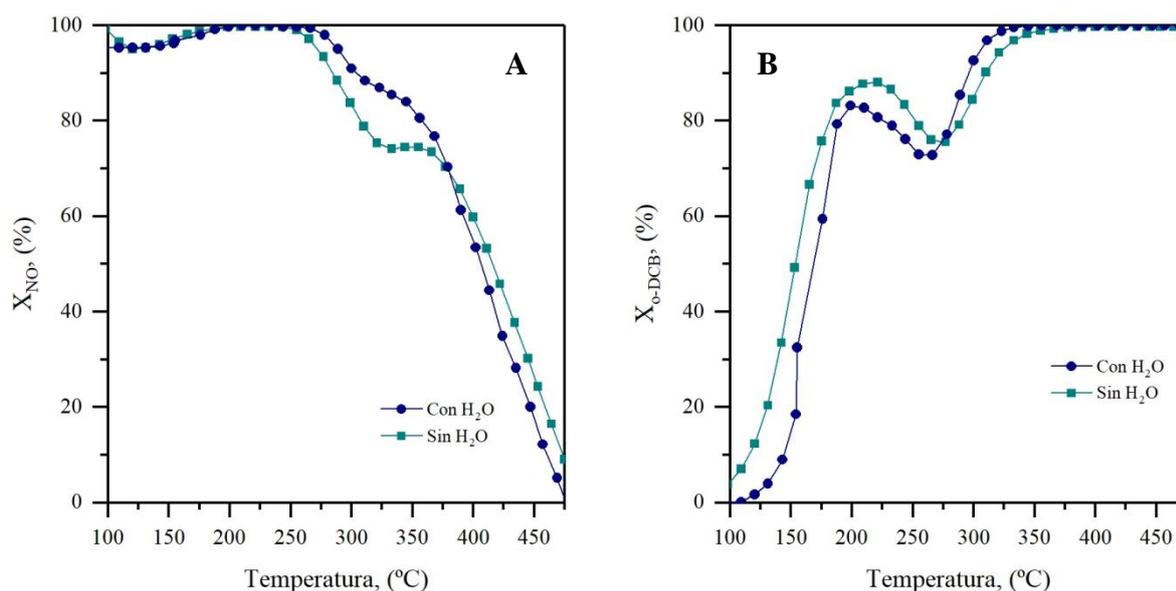


**Figura 20.** Prueba de desactivación para el catalizador 85Mn-15Ce de co-precipitación en el proceso dDiNOx: A) SCR, B) CTO.

En cambio, para una temperatura de proceso de 300 °C, los resultados obtenidos son considerablemente mejores con respecto a la actividad del catalizador en la oxidación o-DCB. Para este caso, Figura 20, la actividad descendió de 100% a 85% en las dos primeras horas, presentando una ligera tendencia descendente el resto del tiempo, hasta alcanzar el 75% de conversión al cabo de 24 h. En el caso de la reducción de NO, en las primeras dos horas experimentó un descenso del 100% al 80% para mantenerse constante durante 24 h. Muchas investigaciones relacionan el origen de la desactivación del o-DCB con el envenenamiento de las especies de Ce, como son Wang y cols. (2008) y Dai y cols. (2008). Sin embargo, Gallastegi-Villa (2016) comprobó que el manganeso también presenta desactivación, considerando que probablemente la desactivación ocurre en ambos metales, aunque es más severa en las especies de Ce. La desactivación está asociada con la adsorción de los cloruros y posibles materiales carbonosos, como pueden ser los intermedios de reacción, los cuales bloquean los centros activos del catalizador al ser absorbidos. Se ha comprobado que la desactivación es mucho más severa a baja temperatura, debido a que los catalizadores necesitan altas temperaturas para la eliminación de dichos compuestos adsorbidos (Wang y cols., 2008).

La corriente a tratar en una incineradora real está formada por un 7-10% de vapor de agua (Bassetti y cols., 2001), por lo que es necesario el estudio del efecto del agua para la utilización del catalizador en una aplicación a escala real.

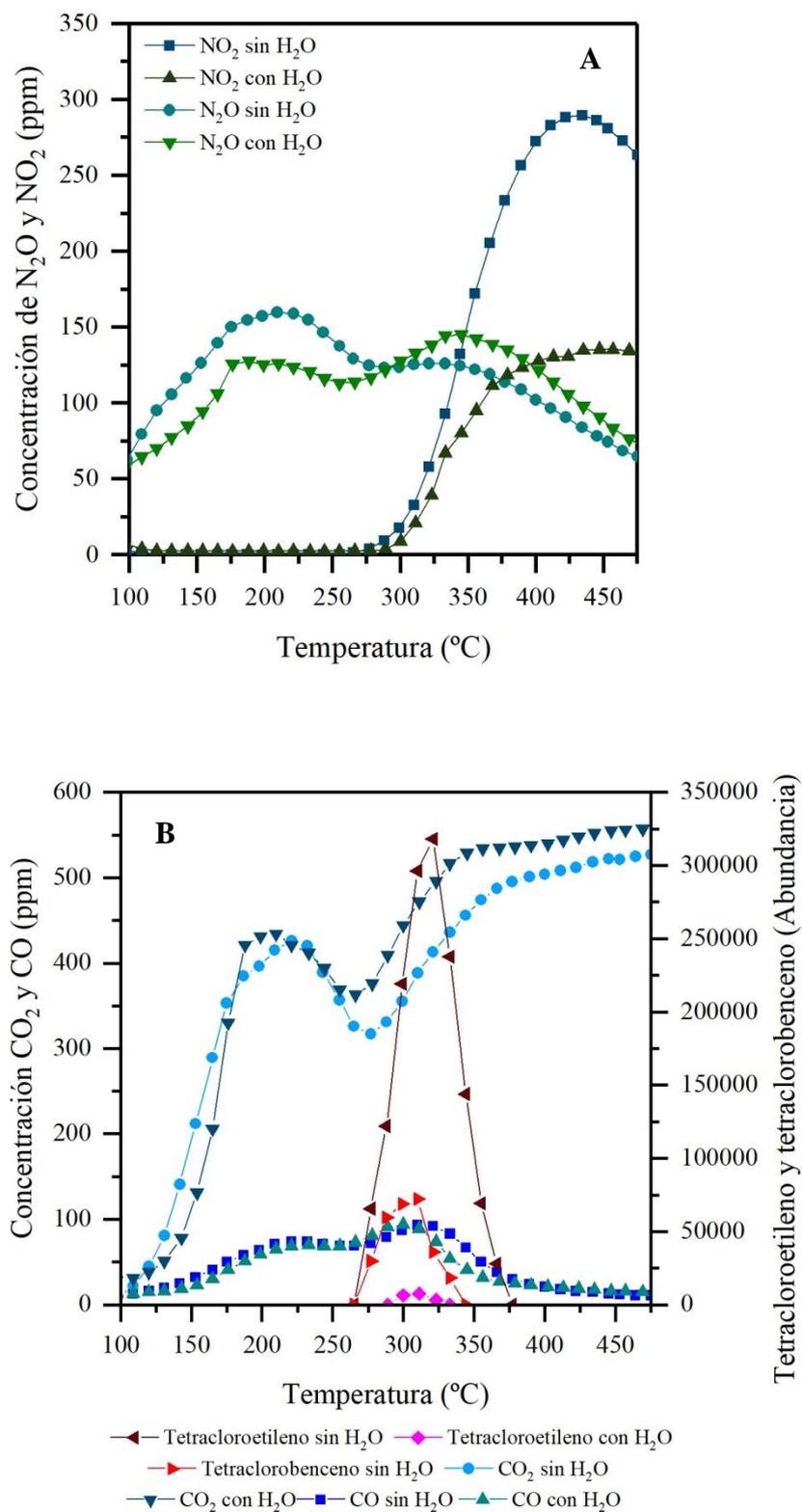
En la Figura 21 se compara la conversión de NO y o-DCB obtenida en condiciones secas y húmedas (1% H<sub>2</sub>O) en un intervalo de temperatura entre 100 y 475 °C para el catalizador de 85Mn-15Ce. En la reducción de NO, Figura 21A, se pueden observar dos efectos diferentes del H<sub>2</sub>O, dependiendo de la temperatura. A baja temperatura (inferior a 250 °C) no existe influencia alguna sobre la conversión por la adición de H<sub>2</sub>O, manteniéndose alrededor del 100%. Sin embargo, a mayor temperatura (entre 250 y 375 °C) la presencia del agua es positiva, ya que la conversión es mayor en condiciones húmedas que en secas.



**Figura 21.** Efecto de H<sub>2</sub>O en la conversión del reactivo en el proceso dDiNOx para: A) reducción de NO y B) oxidación de o-DCB en el catalizador 85Mn-15Ce de co-precipitación.

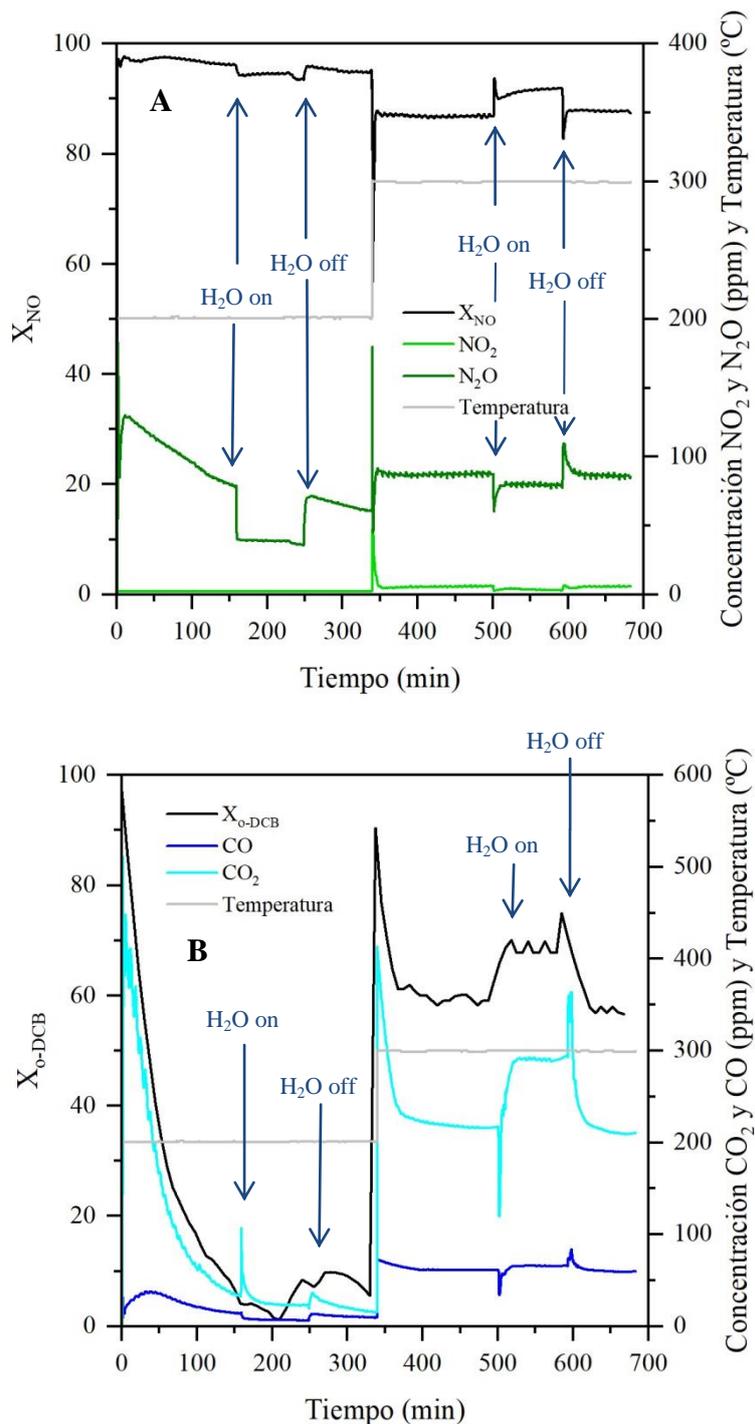
En la oxidación de o-DCB, Figura 21B, el efecto del agua a baja temperatura (inferior a 275 °C) es negativo, ya que la conversión obtenida es ligeramente menor. En cambio para temperaturas mayores la tendencia es la misma, aunque alcanza a temperatura más baja la conversión total del o-DCB.

En referencia a los compuestos derivados del proceso SCR (Figura 22A), la presencia del agua provocó una disminución de la formación del N<sub>2</sub>O, manteniéndose la misma cantidad de NO<sub>2</sub> a baja temperatura (inferior a 275 °C). En cambio, a alta temperatura (superior a 275 °C) el efecto del agua provocó un aumento de N<sub>2</sub>O y una notable disminución de la formación de NO<sub>2</sub>. Debido a ello, se puede deducir que a baja temperatura el agua provoca una mayor selectividad hacia N<sub>2</sub> y a alta temperatura favorece la formación de N<sub>2</sub>O en detrimento de NO<sub>2</sub>. En el lado contrario, la presencia del agua provocó una mayor selectividad de la oxidación de o-DCB (Figura 22B) a alta temperatura (superior a 250 °C), ya que la concentración de CO se mantuvo constante, la de CO<sub>2</sub> aumentó y los compuestos orgánicos clorados desaparecieron.



**Figura 22.** Efecto de  $H_2O$  en los perfiles de los productos formados en el proceso dDiNOx para: A) Reducción de NO y B) Oxidación de o-DCB en un catalizador 85Mn-15Ce de co-precipitación.

Con el objetivo de profundizar en la influencia que supone el H<sub>2</sub>O sobre el proceso dDiNOx en el catalizador 85Mn-15Ce de co-precipitación, y su reversibilidad, se estudió la adición de un 1% de H<sub>2</sub>O a modo de pulso durante el transcurso de la reacción.

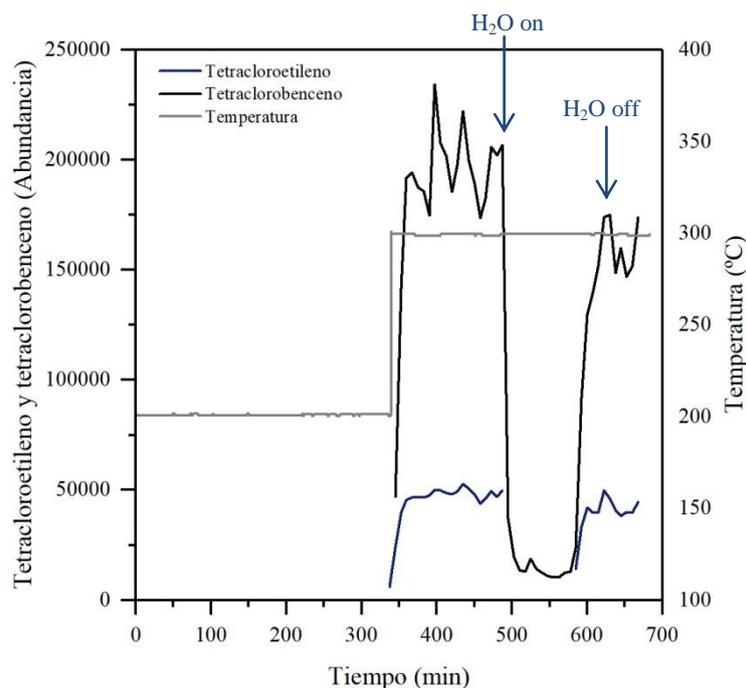


**Figura 23.** Efecto de un pulso de H<sub>2</sub>O en el proceso dDiNOx para: A) La conversión y los compuestos gaseosos formados de la reducción de NO y B) La conversión y los compuestos gaseosos formados de la oxidación o-DCB en un catalizador 85Mn-15Ce de co-precipitación.

En la Figura 23A, se muestra la conversión de NO a 200 y 300 °C, observándose que el efecto del agua varía según la temperatura. A baja temperatura (200 °C), la inyección de H<sub>2</sub>O tiene un efecto ligeramente negativo, ya que la conversión descendió de 96% a 94%. Además, el H<sub>2</sub>O provocó un descenso notable en la concentración de N<sub>2</sub>O, por lo que sugiere la posibilidad de que la reducción de NO sea más selectiva hacia N<sub>2</sub> en presencia de agua, ya que el NO<sub>2</sub> no varió con la inyección de H<sub>2</sub>O. A alta temperatura (300 °C), el H<sub>2</sub>O tiene un efecto contrario. El pulso de H<sub>2</sub>O provocó un aumento de la conversión de 85% a 92%. Sin embargo, para los subproductos derivados de la SCR, la inyección de agua provocó el mismo efecto, ya que la concentración de N<sub>2</sub>O disminuye, aunque en menor medida que para 200 °C, y el NO<sub>2</sub> tiende ligeramente a disminuir. Por tanto, en este caso, el H<sub>2</sub>O puede que influya en el aumento de la conversión y la selectividad hacia el N<sub>2</sub>.

En la oxidación de o-DCB, Figura 23B, la inyección de H<sub>2</sub>O a alta temperatura (300 °C) provocó un efecto positivo, ya que la conversión aumentó de 60% a 68%. En cambio, para baja temperatura, no presentó ninguna influencia la inyección de H<sub>2</sub>O. Respecto a los compuestos derivados de la oxidación de o-DCB, se observa que el H<sub>2</sub>O provocó un aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> y ningún efecto en el CO a alta temperatura. Este incremento de CO<sub>2</sub> puede deberse a que la presencia de H<sub>2</sub>O mejora la selectividad de la oxidación de o-DCB, ya que los compuestos orgánicos clorados prácticamente desaparecen como se puede comprobar en la Figura 24. Además, el incremento de CO<sub>2</sub> y/o CO y la disminución de los compuestos orgánicos clorados están relacionados con la liberación del material carbonoso y del Cl de la superficie del catalizador, lo que explica el incremento de conversión de o-DCB (Cho y cols., 2002; Hetric y cols., 2011).

Cabe destacar que el efecto del H<sub>2</sub>O es reversible, como se puede comprobar en la Figura 23, ya que la conversión volvió a su valor inicial después de la desaparición del pulso de H<sub>2</sub>O.



**Figura 24.** Efecto de un pulso de H<sub>2</sub>O en los compuestos orgánicos clorados procedentes de la oxidación de o-DCB en un catalizador 85Mn-15Ce de co-precipitación.

## 5. CONCLUSIONES

Respecto a los objetivos propuestos, las conclusiones más importantes extraídas en la presente investigación se muestran a continuación:

- El método de preparación utilizado en los catalizadores tiene influencia en su mejor comportamiento catalítico en el proceso dDiNOx. Los catalizadores másicos obtienen mejores conversiones que los soportados, tanto en la reducción de NO como en la oxidación de o-DCB. Esto se puede deber a una mayor interacción entre el Mn y el Ce, como se puede comprobar mediante XRD, donde el parámetro de red se ve modificado por la incorporación de Mn a la estructura de CeO<sub>2</sub> en los catalizadores másicos, y mediante TPR, donde la disminución de la temperatura de reducción con respecto a los óxidos puros indica una mayor reducibilidad debido a la interacción entre el Mn y Ce.
- En los catalizadores másicos, la carga de Mn desempeña un papel importante en el comportamiento catalítico. Se observa que las mejores conversiones obtenidas en el proceso dDiNOx corresponden a una alta carga de Mn.
- Dentro de los catalizadores másicos, la síntesis de los catalizadores mediante co-precipitación presenta los mejores resultados de conversión de NO y o-DCB. La mejor actividad catalítica de estos catalizadores se puede atribuir a la presencia de diferentes estados de manganeso, como son: en estado cristalino y en estado de óxido mixto. Esto se puede corroborar mediante la presencia de dos subpicos a baja temperatura, como se puede ver en la TPR. Por ello, los catalizadores de co-precipitación presentan un comportamiento catalítico excelente en la reducción de NO y en la oxidación de o-DCB en un rango de temperatura de 170 a 370 °C. La alta conversión en el proceso dDiNOx también está asociada a la mayor superficie BET que poseen los catalizadores de co-precipitación.
- Respecto a los catalizadores de co-precipitación, la muestra 85Mn-15Ce muestra el mejor comportamiento catalítico para NO y o-DCB. Sin embargo, la reducción de NO y la oxidación de o-DCB no son totalmente selectivas, lo que conlleva la generación de subproductos. Dentro de los subproductos generados en el proceso SCR, se encuentra el NO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>O. El NO<sub>2</sub> se forma a altas temperaturas y es debido a la oxidación del NH<sub>3</sub>. En cambio, el N<sub>2</sub>O presenta dos picos de formación a diferentes temperaturas, uno en el rango de baja y otro en el rango de alta temperatura. Por otro lado, los subproductos derivados del proceso CTO, como es el CO, muestran una tendencia parecida al N<sub>2</sub>O con dos picos a baja y alta temperatura. Además de CO, también se generan subproductos orgánicos clorados, los cuales se forman a alta temperatura. La formación de subproductos sugiere que el proceso dDiNOx presenta un cambio de mecanismo a alta temperatura, favoreciendo un camino cinético que lleva a su formación.
- La muestra 85Mn-15Ce demostró que el proceso CTO produce una gran desactivación a bajas temperaturas, ya que al cabo de dos horas no presentaba ninguna conversión para el o-DCB. En cambio, a alta temperatura presenta una desactivación menor, ocurriendo en las primeras horas y manteniéndose estable el resto del tiempo. Por otro lado, el proceso SCR no presenta desactivación considerable a ninguna temperatura estudiada.
- Por último, el agua no produce ningún efecto a la muestra de 85Mn-15Ce a baja temperatura. En cambio, a alta temperatura, el agua produce un efecto positivo tanto en el proceso SCR como en el CTO, ya que presenta un aumento de la conversión y un descenso de los subproductos generados en cada proceso.

## 6. NOMENCLATURA

### Acrónimos

---

BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Brunauer-Joyner-Halenda.
CA	Carbón activado.
CEM	<i>Controlled Evaporator-Mixer</i> , Controlador Evaporación-mezcla.
COV	Compuesto Orgánico Volátil.
CTO	<i>Catalytic Total Oxidation</i> , Oxidación Catalítica Total.
dDiNO <sub>x</sub>	Proceso de destrucción simultánea de dioxinas y NO <sub>x</sub> .
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> , Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectroscopía de Masas.
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i> , Velocidad Espacial de los Gases.
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i> .
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i> , Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplada Inductivamente.
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno.
NSCR	<i>Non Selective Catalytic Reduction</i> , Reducción Catalítica No Selectiva.
o-DCB	1,2-diclorobenceno.
PCDD	Policlorodibenzodioxinas, Dioxinas.
PCDF	Policlorodibenzofuranos, Furanos.
PDF	<i>Powder Diffraction File</i> .
PIB	Producto Interior Bruto.
RSU	Residuos Sólidos Urbanos.
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> , Reducción Catalítica Selectiva.
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> , Detector de Conductividad Térmica.
TEQ	<i>Toxic Equivalency</i> , Equivalencia Tóxica.
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i> , Desorción a Temperatura Programada.
TPR	<i>Temperature Programed Reduction</i> , Reducción a Temperatura Programada.
TQSA	Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental.

XRD *X-Ray Diffraction*, Difracción de rayos X.

### **Variables**

---

A	Área del pico cromatográfico (Abundancia)
b	Corrección debida al equipo (nm)
B	Ancho experimental (nm)
C	Concentración de o-DCB y subproductos (ppm)
C <sub>A</sub>	Concentración de los reactivos (ppm).
C <sub>A0</sub>	Concentración inicial de los reactivos (ppm)
d <sub>p</sub>	Diámetro de partícula del catalizador (mm).
K	Factor de forma de los cristales.
Q <sub>A</sub>	Caudal de gas de alimentación al reactor (L <sub>N</sub> /min).
R <sub>split</sub>	Relación de Split del GC-MS (adimensional).
V <sub>loop</sub>	Volumen del inyector del GC-MS (mL).
W	Masa de catalizador utilizada en reacción (g).
X <sub>A</sub>	Conversión de los reactivos (%).

### **Símbolos griegos**

---

$\beta$	Corrección del ancho total en la mitad máxima (nm).
$\lambda$	Longitud de onda de rayos X (nm)
$\theta$	Incidencia del ángulo de rayos X (rad).
$\rho$	Densidad (g/L).
$\tau$	Tamaño del cristal (nm).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Albonetti, S., Blasioli, S., Bonelli, R., Mengou, J.E., Scirè, S., Trifirò, F., 2008. The role of acidity in the decomposition of 1,2-dichlorobenzene over TiO<sub>2</sub>-based V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 341, 18-25.

Bassetti, A., Bodini, M., Donega, M., Miglio, R., Tirlor, W., Voto, G., 2001, Dioxin and NO<sub>x</sub> low temperature catalytic degradation. *Organohalogen Compounds*. 54, 98–101.

Bertinchamps, F., Treinen, M., Eloy, P., Dos Santos, A.M., Mestdagh, M.M, Gaigneaux, E.M., 2007, Understanding the activation mechanism induced by NO<sub>x</sub> on the performances of VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> based catalysts in the total oxidation of chlorinated VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*. 70, 360-369.

BOE, Núm. 181 Sec. I; Pág.85650, Ley 22/2011. Acceso verificado: 28/04/2019  
<https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-13046>

Chen, J., Chen, X., Chen, X., Xu, W., Xu, Z., Jia, H., Chen, J., 2018, Homogeneous introduction of CeO<sub>y</sub> into MnO<sub>x</sub>-based catalyst for oxidation of aromatics VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*. 224, 825-835.

Cho, C.H., Ihm, S.K., 2002, Development of new vanadium-based oxide catalysts for decomposition of chlorinated aromatic pollutants. *Environmental Science and Technology*. 36, 1600–1606.

Dai, Q., Wang, X., Lu, G., 2008, Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 81, 192-202.

Dai, Y., Wang, X., Dai, Q., Li, D., 2012, Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO<sub>x</sub> catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 111-112, 141-149.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas, L 312/3.

Eurostat, Statistic office of the European Union. Acceso verificado: 04/05/2019  
<https://ec.europa.eu/eurostat>

Finocchio, E., Ramis, G., Busca, G., 2011, A study on catalytic combustion of chlorobenzene. *Catalysis Today*. 169, 3-9.

Forzatti, P., Nova, I., Enrico, T., Kustov, A., Thøgersen, J.R., 2012. Effect of operating variables on the enhanced SCR reaction over a commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for stationary applications. *Catalysis Today*. 184, 153-159.

Gallastegi-Villa, M., 2016. VO<sub>x</sub>/WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> and alternative catalysts for the simultaneous abatement of NO<sub>x</sub> and PCDD/Fs from MSW treatment plants. PhD Dissertation. UPV/EHU, Leioa.

Gallastegi-Villa, M., Aranzabal, A., Boukha, Z., González-Marcos, J.A., González- Velasco, J.R., Martínez-Huerta, M.V., Bañares, M.A., 2015, Role of surface vanadium oxide coverage

support on titania for the simultaneous removal of o-dichlorobenzene and NO<sub>x</sub> from waste incinerator flue gas. *Catalysis Today*. 254, 2-11.

GHK, Gestión de Residuos de Gipuzkoa, 2016, Anteproyecto del complejo Medioambiental de Gipuzkoa, Fase 1.

Gong, P., Xie, J.L., Fang, D., Han, D., He, F., Li., F.X., Qi, K., 2017, Effects of surface physicochemical properties on NH<sub>3</sub>-SCR activity of MnO<sub>2</sub> catalysts with different crystal structures. *Chinese Journal of Catalysis*. 38, 1925-1934.

Han, X., Li, C., Liu, X., Xia, Q., y Wang, Y., 2016, Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> composite catalysts. *Green Chemistry*. 19, 996-1004.

Heck, R.M., 1999, Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications. *Catalysis Today*. 53, 519–523.

Hetrick, C.H., Patcas, F., Amiridis, M.D., 2011, Effect of water on the oxidation of dichlorobenzene over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 101, 622–628.

Hong, Z., Wang, Z., Li, X., 2017, Catalytic oxidation on nitric oxide (NO) over different catalysts: an overview. *Catalysis Science and Technology*. 7, 3440-3452.

IPPC, Prevención y Control integrado de la Contaminación, 2011, Mejores técnicas disponibles de referencia Europea para la incineración de Residuos.

Kapteijn, F., Singoredjo, L., Andreini, A., 1994. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*. 3, 173-189.

Khodakov, A., Olthof, B., Bell, A.T., Iglesia, E., 1999. Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: Support effects on oxidative dehydrogenation reactions. *Journal of Catalysis*. 181, 205-216.

Liu, C., Shi, J., W., Gao, C., Niu, C., 2016, Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction on NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: a review. *Applied Catalysis A: General*. 522, 54-69.

Liu, H., Kong, S., Liu, Y., Zeng H., 2012, Pollution control technologies of dioxins in municipal solid waste incinerator. *Procedia Environmental Sciences*. 16, 661-668.

McKay, G., 2002, Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*. 86, 343-368.

Mori, K., Miyauchi, Y., Kuwahara, Y., Yamashita, H., 2017, Shape effect of MnO<sub>x</sub>-decorated CeO<sub>2</sub> catalyst in diesel soot oxidation. *The Chemical Society of Japan*. 90, 556-564.

Qi, G., Yang, R., T., 2003, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*. 217, 434-441.

- Roy, S., Hegde, M.S., Madras, G., 2009, Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. *Applied Energy*. 86, 2283-2297.
- Shen, Q., Zhang, L., Sun, N., Wang, H., Zhong, L., He, C., Wei, W., Sun, Y., 2017, Hollow MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides as highly efficient catalysts in NO oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 322, 46-55.
- Skalska, K., Miller, J.S., Ledakowicz, S., 2010, Trends in NO<sub>x</sub> abatement: a review. *Science of the Total Environment*. 408, 3976-3989.
- Sun, Z., Wang, J., Zhu, J., Wang, C., Wang, J., Shen, M., 2017, Investigation of the active sites for NO oxidation reactions over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts. *New Journal of Chemistry*. 41, 3106-3111.
- Wachs, I.E., Chen, Y., Jehng, J., Briand, L.E., Tanaka, T., 2003. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catalysis Today*. 78, 13-24.
- Wang, H.C., Hwang, J.F, Chi, K.H., Chang, M.B., 2007, Formation and removal of PCDD/Fs in a municipal waste incinerator during different operating periods. *Chemosphere*. 67, S177-S184.
- Wang, X., Kang, Q., Li, D., 2008. Low-temperature catalytic combustion of chlorobenzene over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts. *Catalysis Communications*. 9, 2158-2162.
- Wu, M., Chol, K., Dai, O., Wang, X., 2012, Catalytic combustion of chlorinated VOCs over VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Catalysis Communications*. 18, 72-75.
- Xie, Z., Zhou, X., Wu, H., Zhao, H., Liu, Y., Chen, H., 2016, One step template-free synthesis of mesoporous MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposite oxides with enhanced low temperature catalytic activity for CO and hydrocarbon oxidation. *Catalysis Letters*. 146, 1355-1360.
- Xingyi, W., Qian, K., Dao, L., 2009, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 86, 166-175.
- Xue, W., Jian, W., Tingyu, Z., 2013. Coupled control of chlorobenzene and NO over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst in NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Advanced Materials Research*. 8, 83-86.
- Yang, M., Shen, G., Liu, M., Chen, Z., Wang, Q., 2019, Preparation of Ce-Mn composite oxides with enhanced catalytic activity for removal of benzene through oxalate method. *Nanomaterials*. 9, 197.
- Yao, X., Gao, F., Yu, Q., Qi, L., Tang, C., Dong, L., Chen, Y., 2013, NO reduction by CO over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts: effect of preparation methods. *Catalysis Science and Technology*. 3, 1355-1366.
- Yao, X., Ma, K., Zou, W., He, S., An, J., Yang, F., et al., 2017. Influence of preparation methods on the physicochemical properties and catalytic performance of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperature. *Chinese Journal of Catalysis*. 38, 146-159.
- You, X., Sheng, Z., Yu, D., Yang, L., Xiao, X., Wang, S., 2017, Influence of Mn/Ce ratio on physicochemical properties and catalytic performance of graphene supported MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> oxides for NH<sub>3</sub>-SCR at low temperature.

Zhang, X., Deng, Y.Q., Tian, P., Shang, H., Xu, J., Han, Y.F., 2016, Dynamic active sites over binary oxide catalysts: In situ/operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 191, 179-191.

Zhao, P., Wang, C., He, F., Liu, S., Effect of ceria morphology on the activity of  $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$  catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene. *RSC Advances*. 4, 45665-45672.