



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
INGENIARITZA KIMIKOA SAILA

**VO_x/WO_x/TiO₂ and alternative catalysts for the
simultaneous abatement of NO_x and PCDD/Fs
from MSW treatment plants**

**VO_x/WO_x/TiO₂ y catalizadores alternativos para
la depuración simultánea de NO_x y PCDD/Fs en
plantas de tratamiento de RSU**

MEMORIA

para optar al Grado de
Doctor Internacional en Ingeniería Química
presentada por

Miren Gallastegi Villa

Leioa, junio de 2016

Quisiera comenzar agradeciendo de manera especial la dedicación mostrada por mis directores desde el comienzo de esta aventura, Dr. Asier Aranzabal Maiztegi y Dr. Juan Ramón González Velasco. Cada uno desde su lugar ha aportado los ingredientes necesarios para que finalmente el trabajo de más de cuatro años intensos florezca. También me gustaría dar las gracias por darme la oportunidad de iniciarme en la docencia y como no, por apostar y confiar en mí.

A los Doctores José Antonio González Marcos, José Ignacio Gutiérrez Ortiz, Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz, María Pilar González Marcos, Rubén López Fonseca, José Luis Ayastuy Arizti, Jon Iñaki Álvarez Uriarte, Unai Iriarte Velasco, José María Castresana Pelayo, Beatriz de Rivas Martín, Zouhair Boukha y Beñat Pereda Ayo.

A todos los investigadores y técnicos del Servicio General de Análisis (SGIKER) de la UPV/EHU por su colaboración en la caracterización de tan variadas muestras.

Especial mención al Dr. Søren Birk Rasmussen, no solo por hacerme sentir parte de Haldor Topsøe, sino también por compartir conmigo toda tu sabiduría y transmitirme pasión por el trabajo. For that, I wish to extend to you all my warmest thanks Soren. También agradecer a otros compañeros de Topsøe, entre otros a Juan, Irantzu y Pablo por hacer mi estancia con vosotros tan agradable.

A mis compañeros de laboratorio, empezando por Manuelin y siguiendo por Itxaso, Karina, Carmen, Emilio, Edwin, Angélica, Vanesa, Unai, Cris, Ainara, Andoni, Jonatán, Maitane, Myriam, Jon Ander, Alberto y Adrian y en especial a aquellos que han trabajado directamente conmigo en la realización de sus proyectos como Santi, Miriam, Adriana y al fenómeno de Bittor; eskerrik asko!

Al Departamento de Educación del Gobierno Vasco por la Beca predoctoral concedida (BFI-2011-238) y la financiación de la estancia en Haldor Topsøe A.S en Dinamarca.

Aipamen berezi bat baita, nire ikaskide izan diren eta lagun diren Eneritz eta Iratiri. Eta bukatzeko, zelan ez, batez ere azken txanpa honetan alboan izan zaituztedan guztioi, familia, lagun eta batez ere zuri Julen, nire bidelagun izatearren.

*Etxekoei,
Etxekoari.*

ÍNDICE/ INDEX

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. PROBLEMÁTICA Y GESTIÓN DE LOS RESIDUOS EN CIFRAS.....	4
1.2. REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RSU.....	7
1.3. INCINERACIÓN DE RSU.....	9
1.3.1. Depuración de contaminantes.....	11
1.4. TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA EL TRATAMIENTO DE NO _x Y PCCD/Fs.....	18
1.4.1. Tecnología catalítica para la reducción de NO _x	18
1.4.2. Tecnología catalítica para la oxidación de PCDD/Fs.....	22
1.4.3. Tecnología catalítica para la depuración simultánea de NO _x y PCDD/Fs	24
1.5. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	26
 2. MATERIALES Y MÉTODOS PARA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	 33
2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	33
2.2. MATERIALES Y REACTIVOS.....	33
2.2.1. Impregnación húmeda.....	35
2.2.2. Intercambio iónico.....	37
2.2.3. (Co-) precipitación.....	38
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	39
2.3.1. Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.....	39
2.3.2. Adsorción física de nitrógeno.....	40
2.3.3. Reducción a temperatura programada con hidrógeno.....	44
2.3.4. Desorción de amoniaco a temperatura programada.....	45
2.3.5. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier de piridina.....	47

2.3.6.	Difracción de rayos X.....	49
2.3.7.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	52
2.3.8.	Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta visible.....	53
2.3.9.	Espectroscopía Reman.....	55
2.3.10.	Microscopía electrónica de transmisión.....	57
3.	DISEÑO Y PUESTA A PUNTO DE UN EQUIPO EXPERIMENTAL PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y PCDD/Fs.....	61
3.1.	SELECCIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	62
3.1.1.	Simulación de gases de incineración de RSU.....	62
3.1.2.	Dimensionamiento del lecho catalítico.....	66
3.1.3.	Determinación experimental de la ausencia de controles difusionales	79
3.2.	CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.....	83
3.2.1.	Procedimiento de reacción.....	100
3.2.2.	Reproducibilidad del equipo experimental.....	102
4.	FEASIBILITY ASSESSMENT OF VO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB.....	107
4.1.	INDEPENDENT AND COMBINED ABATEMENT OF NO AND o-DCB.....	115
4.2.	OPERATIONAL STRATEGIES FOR THE IMPROVEMENT OF NO AND o-DCB SIMULTANEOUS ABATEMENT.....	122
4.2.1.	Changes of space velocity.....	122
4.2.2.	Changes of injected NH ₃ concentration.....	126
4.2.3.	Use of promoters.....	129
4.3.	EFFECT OF GAS FEEDING COMPOSITION.....	133

5.	ROLE OF VO_x SPECIES IN VO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB.....	143
5.1.	CHARACTERIZATION OF VO _x ESPECIES.....	146
5.2.	ANALYSIS OF THE ROLE OF DIFFERENT VO _x SPECIES IN THE SIMULTANEOUS NO AND o-DCB ABATEMENT.....	160
5.2.1.	Reduction of NO.....	163
5.2.2.	Oxidation of o-DCB.....	169
5.3.	PROPOSAL OF A REACTION MECHANISM FOR <i>dDiNO_x</i> PROCESS OVER VO _x /TiO ₂	175
6.	ROLE OF WO_x AS PROMOTER IN VO_x/WO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB.....	181
6.1.	CHARACTERIZATION OF VO _x AND WO _x SPECIES.....	183
6.2.	ANALYSIS OF THE ROLE OF WO _x IN THE REACTION OF NO SCR	198
6.3.	ANALYSIS OF THE ROLE OF WO _x IN SIMULTANEUS ABATEMENT OFNO AND o-DCB.....	206
6.4.	PROPOSAL OF A REACTION MECHANISM FOR <i>dDiNO_x</i> PROCESS OVER VO _x /WO _x /TiO ₂	210
7.	ALTERNATIVE CATALYSTS TO VO_x/TiO₂.....	215
7.1.	ZEOLITE BASED CATALYSTS.....	216
7.1.1.	Ensuring the absence of mass transfer limitation.....	218
7.1.2.	VO _x /TiO ₂ /zeolite as alternative catalyst.....	219
7.1.3.	Metal/zeolite as alternative catalyst.....	233
7.2.	MANGANESE OXIDE BASED CATALYSTS.....	241
7.2.1.	MnO _x supported as alternative catalyst	242

7.2.2. MnO _x -CeO ₂ mixed oxides as alternative catalyst	255
7.3. COMPARISON BETWEEN ALTERNATIVE CATALYSTS.....	263
8. RESUMEN, CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	269
8.1. RESUMEN.....	269
8.2. COCLUSIONES.....	275
8.2.1. Viabilidad del proceso <i>dDiNOx</i> con VO _x /WO _x /TiO ₂	275
8.2.2. Función de especies VO _x en el proceso <i>dDiNOx</i>	276
8.2.3. Función de especies WO _x en el proceso <i>dDiNOx</i>	277
8.2.4. Viabilidad de catalizadores alternativos.....	278
8.3. TRABAJOS FUTUROS.....	279
9. BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES.....	285
10. NOMENCLATURA/NOMENCLATURE.....	313
11. ANEXO/ANNEX.....	323
11.1. ANEXO I.....	323
11.2. ANEXO II.....	333

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolución de la gestión de RSU en la UE-27 en kg/habitante [5].....	6
Figura 1.2: Comparativa de vertido e incineración en UE-27 y España en kg/habitante [5, 6].....	6
Figura 1.3: Esquema de una incineradora de RSU.....	9
Figura 1.4: Estructura de A) PCDDs y B) PCDFs.....	16
Figura 1.5: Configuraciones posibles para la depuración de gases de la incineración relativa a la posición del reactor catalítico: A) sin reactor catalítico B) high-dust C) low-dust D) tail-end.....	21
Figura 1.6: Número de artículos publicados en relación al proceso dDiNO _x llevados a cabo en A) laboratorios (Lab.), plantas pilotos (PP) y en laboratorios enfocados exclusivamente a la oxidación catalítica total (CTO) de PCDD/Fs pero con catalizadores típicos de SCR. B) Publicaciones relevantes CTO en el transcurso del tiempo y agrupados por autores.....	25
Figura 2.1: Análisis termogravimétrico de VO _x /TiO ₂ previo a la calcinación.....	36
Figura 3.1: Dimensionamiento del lecho catalítico en base a los criterios fijados (Ec. 3.1-3.5) para la A) reducción de NO y B) oxidación de o-DCB.....	70
Figura 3.2: Conversión de NO (200 °C) y o-DCB (250 °C) a A) diferente caudal y B) diferente tamaño de partícula con el catalizador de referencia VO _x /TiO ₂ y condiciones de la Tabla 3.4.....	81
Figura 3.3: Interfaz gráfica del software de control del equipo experimental.....	84
Figura 3.4: Diagrama de flujo del equipo experimental diseñado.....	85

Figura 3.5: Esquema de posibles configuraciones de las válvulas de cuatro vías de antes y después del reactor catalítico.....	90
Figura 3.6: Diagrama de flujo simplificado del equipo experimental completo.....	94
Figura 3.7: Cromatogramas en modo SIM A) de la alimentación y B) y C) de los productos de reacción con diferentes catalizadores.....	97
Figura 3.8: Calibración de o-DCB por GC-MS variando el volumen de inyección entre 0,1-0,3 μ L y la relación de split entre 100-300 con un patrón de 5000 μ g/ml de o-DCB en metanol.....	99
Figura 3.9: Reproducibilidad del equipo experimental (VO_x/TiO_2 , 100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm y 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).....	103
Figure 4.1: Ignition curves of NO and o-DCB in simultaneous abatement over 3V/ TiO_2 (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).....	108
Figure 4.2: NO conversion and N_2O formation in the simultaneous abatement over 3V/ TiO_2 (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).....	110
Figure 4.3: NO conversion and NO_2 formation in NO oxidation reaction over 3V/ TiO_2 (300 ppm NO and 10% O_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).....	111
Figure 4.4: A) NH_3 oxidation reaction (300 ppm NH_3 and 10% O_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$) and B) transient SCR experiment with step feed of NO (0–350 ppm) at 470 $^\circ\text{C}$ over 3V/ TiO_2	112
Figure 4.5: o-DCB conversion, CO and DCMA formation profiles and CO selectivity in simultaneous abatement over 3V/ TiO_2 (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).....	114

Figure 4.6: Stability test of the simultaneous abatement over 3V/TiO ₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	115
Figure 4.7: Comparison of A) NO and o-DCB conversions and B) CO and N ₂ O formation profiles between the simultaneous (S, 100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂) and the independent (I) abatement over 3V/TiO ₂ (2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	117
Figure 4.8: Proposed scheme for the NO SCR mechanism over V ₂ O ₅ /TiO ₂ catalyst [47].....	118
Figure 4.9: Proposed scheme for the catalytic oxidation of chlorobenzene over V ₂ O ₅ /TiO ₂ catalyst [126].....	119
Figure 4.10: Effect of GHSV on A) NO B) o-DCB conversions in the simultaneous abatement over 3V/TiO ₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min and 1.5 atm).....	123
Figure 4.11: Effect of GHSV on A) N ₂ O B) CO C) DCMA formation in the simultaneous abatement over 3V/TiO ₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	124
Figure 4.12: T ₅₀ and CO and DCMA concentrations at temperature of T ₅₀ at different GHSV in the simultaneous abatement over 3V/TiO ₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	126
Figure 4.13: Effect of feeding NH ₃ /NO ratio on A) NO and B) o-DCB conversions in the simultaneous abatement over 3V/TiO ₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	128
Figure 4.14: Effect of promoters on A) NO and B) o-DCB conversions in the simultaneous abatement (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g))	131

-
- Figure 4.15:** Steady state reaction over 3V/TiO₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g))..... 134
- Figure 4.16:** Effect of o-DCB feed concentration on A) NO (150 °C) and o-DCB (250 °C) conversions and B) CO and CO₂ selectivities (250 °C). Effect of NO feed concentration on C) NO (150 °C) and o-DCB (250 °C) conversions and D) CO and CO₂ selectivities (250 °C) (3V/TiO₂, 100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 400 ppm NH₃, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g))..... 135
- Figure 4.17:** Effect of NH₃/NO feed ratio on A) NO (150 °C) and o-DCB (250 °C) conversions and B) CO and CO₂ selectivities (250 °C). Effect of O₂ feed concentration on A) NO (150 °C) and o-DCB (250 °C) conversions and B) CO and CO₂ selectivities (250 °C) (3V/TiO₂, 100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 400 ppm NH₃, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g))..... 137
- Figure 5.1:** Possible molecular configurations for supported vanadium oxides (with S the support cation): (a) isolated vanadium oxide species; (b) dimeric vanadium oxide species; (c) two-dimensional vanadium oxide chains; (d) V₂O₅ crystals..... 145
- Figure 5.2:** Scheme of a) monomeric b) polymeric VO_x surface species.... 145
- Figure 5.3:** Schemes of the generation of the Brønsted acid sites from surface vanadyl centers..... 146
- Figure 5.4:** A) N₂ adsorption (filled symbols) -desorption (empty symbols) isotherms and B) pore size distribution of VO_x/TiO₂ catalysts..... 148
- Figure 5.5:** XRD diffractograms of VO_x/TiO₂ catalysts..... 149
- Figure 5.6:** A) Raman spectra and B) TiO₂ subtracted Raman spectra of VO_x/TiO₂ catalysts. C) Deconvolution of 3VO_x/TiO₂ sample TiO₂ subtracted Raman spectrum..... 150
- Figure 5.7:** ICP vs. TiO₂ subtracted Raman spectra integration..... 150
-

Figure 5.8: UV-Vis spectra of VO_x/TiO₂ catalysts and their first derivative using an absorbent material..... 153

Figure 5.9: A) UV-Vis spectra of VO_x/TiO₂ catalysts using TiO₂ as a background and B) deconvolution example of a spectrum (3V/TiO₂)..... 154

Figure 5.10: A) H₂-TPR profiles and B) the relationship between reduction temperature and vanadium surface density of VO_x/TiO₂ catalysts..... 156

Figure 5.11: A) NH₃-TPD and B) pyridine adsorbed FT-IR of VO_x/TiO₂ catalysts..... 159

Figure 5.12: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over VO_x/TiO₂ catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g))..... 161

Figure 5.13: TOF for A) NO reduction (150 °C) and B) o-DCB oxidation (200 and 300 °C) in the simultaneous abatement over VO_x/TiO₂ catalysts..... 163

Figure 5.14: Scheme of NH₃ adsorption on polymeric (VO_x)_n species..... 164

Figure 5.15: ln(-r_A) vs. ln(VO_x) of activity data from this work and literature [41, 142, 169] in NO reduction and over monolayer VO_x/TiO₂ catalysts..... 166

Figure 5.16: A) Arrhenius plot in NO reduction and B) apparent activation energy as a function of VO_x surface density over VO_x/TiO₂ catalysts..... 167

Figure 5.17: N₂O formation profile in the simultaneous abatement over VO_x/TiO₂ catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).... 168

Figure 5.18: ln(-r_A) vs. ln(VO_x) of literature data in chlorobenzene oxidation and over VO_x/TiO₂ catalysts [126, 128, 131]..... 170

Figure 5.19: Scheme of o-DCB adsorption through chlorinated and nonchlorinated atom..... 173

Figure 5.20: A) Arrhenius plot in o-DCB oxidation over VO_x/TiO₂ catalysts and B) apparent activation energy as a function of VO_x surface density..... 174

Figure 5.21: Scheme of *dDiNOx* reaction mechanism at low temperature... 176

Figure 5.22: Scheme of *dDiNOx* reaction mechanism at high temperature. 177

Figure 6.1: Scheme of VO_x and WO_x A) surface density of ternary samples B) corrected surface density of ternary samples..... 185

Figure 6.2: XRD patterns of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts..... 186

Figure 6.3: Raman spectra of A) low and B) high loading binary VO_x/TiO₂, binary WO_x/TiO₂ and ternary VO_x/WO_x/TiO₂ samples..... 188

Figure 6.4: Raman spectra of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts. The contribution of TiO₂ is subtracted from each gross spectrum..... 189

Figure 6.5: UV-Vis spectra of A) physical mixture V₂O₅+TiO₂ and WO₃+TiO₂ and B) impregnated VO_x/TiO₂ and WO_x/TiO₂ samples. C, D) The corresponding first derivative spectra..... 191

Figure 6.6: UV-Vis spectra of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts..... 192

Figure 6.7: First derivative of UV-Vis spectra of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts..... 193

Figure 6.8: H₂-TPR profiles of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts..... 195

Figure 6.9: Relation between T_{max} value of unprompted VO_x/TiO₂ and promoted VO_x/WO_x/TiO₂ catalysts and corrected VO_x surface density..... 195

Figure 6.10: NH₃-TPD profiles of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts... 197

Figure 6.11: Scheme of VO _x and WO _x dispersion on A) low and B) high tungsten content VO _x /WO _x /TiO ₂ catalysts.....	198
Figure 6.12: Comparison between kinetic data obtained in UPV/EHU and in Haldor Topsøe: A) ignition curves B) apparent reaction rate constants.....	200
Figure 6.13: Conversion of NO over A) 1.2V/W/Ti ⁺ and B) 2V/W/Ti ⁺ catalysts (500 ppm NO, 560 ppm NH ₃ , 10 % O ₂ , 225 ml _N /min, 1.5 atm and 2700 L _N /(h g))	201
Figure 6.14: TOF of NO reduction (250 °C) over monolayer V/W/Ti ⁺ catalysts as a function of A) WO _x surface density B) corrected VO _x surface density.....	202
Figure 6.15: ln(-r _A) vs. ln(VO _x) of activity data from literature [142, 192] in NO reduction and over monolayer VO _x /WO _x /TiO ₂ catalysts with constant WO _x surface density.....	203
Figure 6.16: ln(-r _A) vs. ln(WO _x) of NO reduction over V/W/Ti ⁺ catalysts with constant VO _x surface density.....	204
Figure 6.17: ln(-r _A) vs. ln(VO _x) of NO reduction over VO _x /WO _x /TiO ₂ catalysts.....	206
Figure 6.18: 1V/W/Ti catalysts A) NO conversion and B) o-DCB conversion and 3V/W/Ti catalysts C) NO conversion and D) o-DCB conversion (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g))....	207
Figure 6.19: Scheme of <i>dDiNO_x</i> reaction mechanisms over VO _x /WO _x /TiO ₂ catalyst.....	211
Figure 7.1: Conversions of NO (200 °C) and o-DCB (400 °C) with different VO _x /ZSM5 catalyst particle size and at Table 7.1 conditions.....	219
Figure 7.2: A) N ₂ isotherms and B) XRD patters of VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.....	221
Figure 7.3: TEM-EDX micrographs of VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.....	223

Figure 7.4: A) Raman spectra and B) the zoom of vanadium range of VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.....	224
Figure 7.5: H ₂ -TPR profiles of VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.....	225
Figure 7.6: VO _x species estimation over VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts by H ₂ -TPR deconvolution.....	226
Figure 7.7: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	228
Figure 7.8: The TOF of NO reduction (150 °C) and o-DCB oxidation (300 °C) as a function of Ti/V over VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.	229
Figure 7.9: ln(-r _A) vs. ln(Ti/V) over VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.....	231
Figure 7.10: A) NH ₃ -TPD profiles and B) H ₂ -TPR profiles of metal/zeolites.....	234
Figure 7.11: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over different metal/zeolite catalysts and reference VO _x /TiO ₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g))....	237
Figure 7.12: Relationship between acidity and NO maximum conversion over metal/zeolites.....	238
Figure 7.13: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the stability tests of the simultaneous abatement over metal/zeolite catalysts and reference VO _x /TiO ₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	240
Figure 7.14: A) N ₂ isotherms and B) mesoporous size distribution of MnO _x supported catalysts.....	243
Figure 7.15: A) XRD patterns and B) NH ₃ -TPD profiles of MnO _x supported catalysts.....	244

Figure 7.16: H ₂ -TPR profile of MnO _x supported catalysts (color line) and the corresponding supports (grey line).....	246
Figure 7.17: A) XPS spectra of Mn(2p), B) UV-Vis spectra and C) first derivative of UV-Vis spectra of MnO _x supported catalysts.....	247
Figure 7.18: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over MnO _x supported catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g))	250
Figure 7.19: T ₅₀ as a function of reduction temperature with H ₂ over MnO _x supported catalysts.....	251
Figure 7.20: Stability test of pure MnO _x at 200 and 300 °C (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	252
Figure 7.21: NO and o-DCB conversion with different reactor feed over pure MnO _x at 300 °C (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	253
Figure 7.22: A) N ₂ O and B) CO formation in the simultaneous abatement over MnO _x supported catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10 % O ₂ , 10% CO ₂ , 2L _N /min and 1.5 atm).....	255
Figure 7.23: A) N ₂ isotherms and B) mesoporous pore distribution of MnO _x -CeO ₂ catalysts.....	257
Figure 7.24: A) XRD patterns and B) H ₂ -TPR profiles of MnO _x -CeO ₂ catalysts.....	258
Figure 7.25: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over MnO _x -CeO ₂ catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	261

Figure 7.26: Comparison between 15Mn-85Ce and reference VO _x /TiO ₂ catalysts in the simultaneous abatement of A) NO and B) o-DCB.....	262
Figure 7.27: A) N ₂ O and B) CO formation in the simultaneous abatement over MnO _x -CeO ₂ catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 10% O ₂ , 10% CO ₂ , 2 L _N /min, 1.5 atm and 80 L _N /(h g)).....	264
Figure 7.28: F _{min} vs. T _{opt} with all of the catalysts.....	266
Figure A.1: Plano de sistema de alimentación.....	333
Figure A.2: Plano de distribución de gas a los sucesivos analizadores.....	335
Figure A.3: Plano depósito de acero inoxidable.....	337
Figure A.4: Plano del reactor.....	338
Figure A.5: Plano del termopar.....	339
Figure A.6: Plano del horno	340

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1:	Contenido energético de los residuos sólidos en base seca.....	7
Tabla 1.2:	Concentraciones de gases de combustión después de la caldera (en base a 11% O ₂) y los correspondientes límites de emisión en una incineradora de RSU.....	11
Tabla 1.3:	Valores TEF asignados a diferentes PCDD/Fs.....	16
Tabla 2.1:	Picos de difracción más intensos de diferentes compuestos...	50
Tabla 2.2:	Bandas de adsorción UV-Vis de diferentes compuestos [94-97].....	55
Tabla 2.3:	Desplazamiento Raman predominante de diferentes especies VO _x [40, 97-99].....	56
Tabla 3.1:	Composición de los gases de incineración tras A) y B) la incineración de residuos de naturaleza distinta y tras C) y D) tratamientos de depuración distintos.....	63
Tabla 3.2:	Composición nominal de los gases de alimentación al reactor catalítico experimental.....	65
Tabla 3.3:	Parámetros de entrada y de salida del programa realizado para el estudio del dimensionamiento del lecho catalítico, en base a las ecuaciones (3.1)-(3.5).....	69
Tabla 3.4:	Condiciones de reacción para el estudio experimental de la difusión externa e interna.....	80
Tabla 3.5:	Modelo e intervalo de operación de los controladores de flujo másico utilizados.....	87
Tabla 3.6:	Composición de las botellas de calibrado de los analizadores.....	92
Tabla 3.7:	Descripción del método cromatográfico.....	96
Table 4.1:	Promoted catalysts chemical composition.....	130

Table 5.1:	VO _x /TiO ₂ catalysts composition and textural properties.....	147
Table 5.2:	The UV-Vis adsorption bands of different VO _x species [94-97] and VO _x /TiO ₂ catalysts deconvolution results.....	155
Table 5.3:	Acidic properties of VO _x /TiO ₂ catalysts.....	158
Table 6.1:	UPV/EHU's VO _x /WO _x /TiO ₂ catalysts chemical composition and textural properties.....	184
Table 6.2:	UPV/EHU's VO _x /WO _x /TiO ₂ catalysts redox and acid properties.....	196
Table 6.3:	Haldor Topsøe's VO _x /WO ₃ /TiO ₂ catalysts chemical composition and textural properties.....	199
Table 6.4:	VO _x /WO _x /TiO ₂ catalysts activity results.....	209
Table 7.1:	Reaction conditions to study mass transfer diffusion within zeolite pores.....	219
Table 7.2:	VO _x /TiO ₂ /ZSM5 and TiO ₂ and H-ZSM5 bare supports chemical composition and textural properties.....	220
Table 7.3:	Acid properties of VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.....	230
Table 7.4:	Activity results of VO _x /TiO ₂ /ZSM5 catalysts.....	231
Table 7.5:	Chemical composition and textural properties of metal/zeolites.....	233
Table 7.6:	Acidic and redox properties of metal/zeolites.....	234
Table 7.7:	Activity results of metal/zeolites.....	239
Table 7.8:	Characterization results of MnO _x supported catalysts.....	244
Table 7.9:	XPS quantitative results of MnO _x supported catalysts.....	248
Table 7.10:	MnO _x -CeO ₂ catalysts chemical composition and textural properties.....	256

Table 7.11: XPS quantitative results of MnO_x-CeO₂ catalysts [88-90]..... 260

Table 7.12: Temperature working window of MnO_x-CeO₂ catalysts..... 263

Table 7.13: Pollutants daily emission limits in MWI plants..... 265

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Chapter 1

INTRODUCTION

ABSTRACT

One of the biggest challenges of modern society is addressing the excessive generation and the environmentally safe disposal of solid waste, although the amount of waste generated is slowly decreasing in Europe for the recent years. The environmental laws are becoming more and more restrictive and therefore waste treatment technologies need to be improved accordingly. Destroying waste through incineration has been practiced for many years, but these days, a recent trend based in the combination of incineration and energy recovery in so-called waste-to-energy plants is being fuelled and subsidized.

Unfortunately, the incomplete combustion of waste produces air pollutants, being dioxins and furans (PCDD/Fs) the most toxic. Among different treatment technologies, the catalytic technology seems the most interesting alternative eliminating the need of activated carbon filters for PCDD/Fs adsorption and taking advantage of the catalytic reactor already placed for NO_x abatement. Although high amount of publications have referred to the possible simultaneous removal of NO_x and PCDD/Fs in the same catalytic reactor (dDiNO_x process), there is few experimental research works focus on this issue, evidencing the complexity and the necessity of fundamental investigation. Thus, the main objective of the present dissertation is to assess the viability of the dDiNO_x process.

1. INTRODUCCIÓN

Esta tesis doctoral se enmarca dentro del área de investigación denominada catálisis medioambiental, cuyo interés tanto en el ámbito científico como en el ámbito industrial/comercial se ha incrementado de forma exponencial desde sus inicios en los años 70 hasta la actualidad. Este cambio es consecuencia, en primer lugar, del aumento de la conciencia social sobre el deterioro de la calidad del medio ambiente en los países industrializados, y por tanto sobre la necesidad de su protección, y en segundo lugar, es consecuencia de la necesidad de cumplir con las leyes medioambientales cada vez más estrictas.

El desarrollo de catalizadores "ambientales" sofisticados es vital para la transformación de la industria química en una industria sostenible. En las últimas décadas, tecnologías catalíticas altamente consolidadas como son el control de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) o compuestos orgánicos volátiles (VOC, *Volatile Organic Compound*) en fuentes estacionarias, están volviendo a ser objeto de estudio con el fin de mejorar su rendimiento en relación a los principios de la química verde. Este desarrollo lo constata el incremento continuo del número de publicaciones científicas (revistas y libros). Incluso revistas de divulgación científica específicas en esta temática como *Applied Catalysis B: Environmental* [1] y *Journal of Catalysis* [2] han incrementado notablemente su índice de impacto en las últimas décadas. Igualmente, ha incrementado la organización de congresos y conferencias sobre catálisis medioambiental [3], y cada vez más universidades ofrecen cursos y programas especiales en relación a esta temática.

La hipótesis sobre la que se basa el trabajo de investigación presentado en esta memoria es la siguiente: es posible emplear un catalizador que permita destruir simultáneamente los NO_x y dioxinas y furanos (PCDD/Fs, Policlorodibenzodioxinas y Policlorodibenzofuranos,) presentes en los gases de combustión de plantas incineradoras de Residuos Sólidos Urbanos (RSU),

de forma más eficaz que mediante los métodos actuales de eliminación de los contaminantes de forma independiente en más de una etapa del proceso. En el marco de esta hipótesis, este trabajo trata de demostrar que es factible la eliminación simultánea de NO_x y PCDD/Fs mediante tecnología catalítica.

1.1. PROBLEMÁTICA Y GESTIÓN DE LOS RESIDUOS EN CIFRAS

En base al artículo 3.1 de la Directiva 2008/98/CE del Parlamento y del Consejo Europeo relativa a los residuos [4], los RSU son aquellos residuos generados en los domicilios particulares, comercios, oficinas y servicios, así como aquellos otros 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. Las necesidades de la sociedad moderna hacen que el volumen de RSU que se genera a nivel global sea muy elevado, siendo su adecuada gestión uno de los retos ambientales más complejos de la actualidad. Partiendo de que la población total de la Unión Europea (UE) es de aproximadamente 507 millones de personas y que cada habitante en 2013 generó 481 kg de RSU diarios [5], en la UE se generan del orden de 244 millones de toneladas de residuos por día, lo cual equivale a 90 000 millones de toneladas anuales.

Las estrategias políticas desarrolladas con objeto de combatir esta problemática son numerosas y la Directiva europea de residuos 2008/98/CE [4] constituye el principal instrumento normativo para cambiar el enfoque de la gestión de los residuos en Europa. Para el año 2020 propone un cambio en dicha gestión y refuerza el principio jerárquico, donde la prevención es la mejor opción de gestión seguida de la reutilización, del reciclado, de otras formas de valorización y por último, la eliminación o destrucción. Afortunadamente, tras el año 2007 la cantidad de residuo generada en UE desciende año tras año [5], posiblemente debido a una mayor implicación

social fruto de las diversas estrategias políticas y/o crisis económica vivida en los últimos años en la mayoría de los países de la UE.

Según Eurostat (oficina de estadística de la UE), de los 481 kg/habitante de RSU generados en UE-27 en el año 2013, 470 kg/habitante fueron tratados mediante los siguientes métodos: el 31% depositado en vertederos, el 28% reciclado, el 15% utilizado como abono y el 26% se incineró [5]. En la Figura 1.1 se muestra la evolución que ha vivido la gestión de RSU en Europa en los últimos 20 años. La cantidad de RSU depositada en vertederos ha disminuido notablemente, descendiendo de aproximadamente el 60% en el año 1995, a la mitad en el año 2013. Sin embargo, tanto el porcentaje de RSU reciclado o compostado como el incinerado han aumentado. En 1995, en torno a un 15% era destinado a incineración, mientras que en 2013 este valor se multiplicó por dos.

En caso de España, en base a los datos proporcionados por las empresas españolas de tratamiento de residuos, en 2012 se gestionaron 44,9 millones de toneladas de residuos, que supuso un 10% más que en el año anterior [6]. Del total de residuos tratados, el 53,6% fue reciclado, el 39,6% depositado en vertederos y el 6,8% incinerado. En efecto, en comparación con los datos suministrados por Eurostat, en España se destina significativamente mayor cantidad que el promedio europeo al reciclaje y al vertido aunque como muestra la Figura 1.2, el porcentaje de residuos depositado en vertederos fluctúa considerablemente. Por lo contrario, la fracción de RSU incinerada en España es inferior a la media europea. Aun así, el valor de 6,8% supuso un incremento del 10,9% respecto al año anterior y como refleja la Figura 1.2 muestra una tendencia positiva a lo largo de los años tanto en España como en la UE.

Esta apuesta de la UE como de España por la incineración de RSU se debe principalmente al desarrollo tecnológico de las incineradoras que permiten la revalorización energética del residuo.

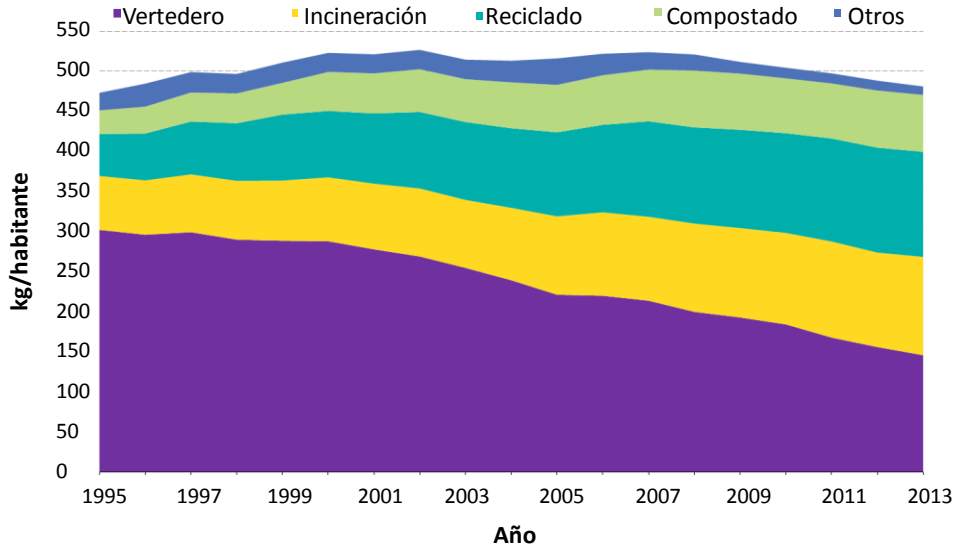


Figura 1.1: Evolución de la gestión de RSU en la UE-27 en kg/habitante [5].

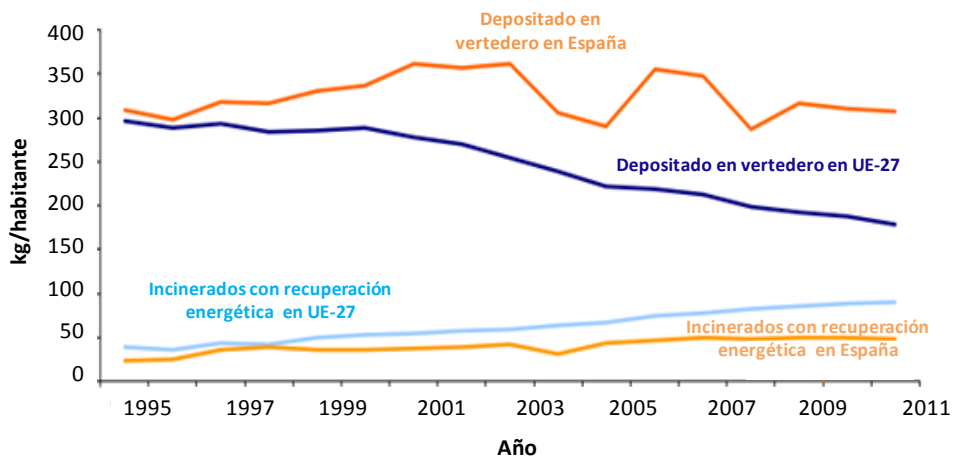


Figura 1.2: Comparativa de vertido e incineración en UE-27 y España en kg/habitante [5, 6].

1.2. REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RSU

La valorización energética del residuo consiste en aprovechar su poder calorífico para producir energía útil o aprovechable (energía eléctrica o energía térmica). La Directiva europea de residuos 2008/98/CE [4] enmarca la valorización energética de RSU en las etapas finales del proceso de Gestión Integral, tras la reutilización, el reciclaje y el compostaje, ya que inevitablemente dichos procesos producen rechazos, término con el que se denominan los materiales que por su naturaleza, estado, etc. no son ni reutilizables ni reciclables. Sin embargo, estos rechazos, sí son aprovechables energéticamente.

En la Tabla 1.1 se muestra el Poder Calorífico Inferior (PCI) de diferentes residuos, siendo los plásticos, seguidos de la madera los residuos con mayor poder calorífico. En base al análisis de los RSU tratados en la incineradora Zabalgardi de Bizkaia, el PCI de la mezcla a tratar es de aproximadamente 2000 kcal/kg [7]. Para poder revalorizar energéticamente un RSU, su contenido en material combustible debe ser superior al 25%, su humedad inferior al 50% y el contenido de cenizas inferior al 60% [8, 9].

Tabla 1.1: Contenido energético de los residuos sólidos en base seca.

Tipo de residuo	PCI, kcal/kg		Cenizas y otros rechazos, %
	Variación	Típico	
Comida	600-800	700	8
Madera	4000-5000	4600	2
Papel y cartón	2400-4000	2500	12
Plástico	6200-7200	6600	3
Textil	3000-4000	3400	6
Vidrio	---	---	98
Metales	---	---	98

Entre las tecnologías existentes de valorización de RSU, actualmente existen cuatro tipos: incineración, pirolisis, gasificación y gasificación por plasma. No obstante, a día de hoy la única tecnología ampliamente desarrollada y probada es la incineración [8, 10]. La combustión o la incineración es el proceso de combustión completa del RSU en exceso de oxígeno (60-80%) y en condiciones controladas y legalmente establecidas (temperatura mínima de 850 °C durante al menos 2 segundos) por la Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la incineración de residuos [11].

Además, para que la incineración sea considerada como operación de valorización energética, la Directiva 2008/98/CE [4] establece la necesidad de alcanzar o superar una eficiencia energética de 65%, lo cual requiere introducir estrategias y tecnologías de co-generación, es decir, aprovechar el poder calorífico del RSU para producir simultáneamente energía calorífica (generación de vapor o agua caliente sanitaria) y energía eléctrica. En término medio, un 50% de la energía química del RSU puede convertirse en energía térmica, un 30% en energía eléctrica y el 20% restante se pierde [10].

La caldera de la incineradora Zabalgardi (Bizkaia) [7] procesa 30 toneladas/hora de RSU y genera vapor saturado (310 °C y 100 bar), que se sobrecalienta hasta 540 °C en una caldera de recuperación mediante el calor desprendido por los gases de combustión de un combustible auxiliar (gas natural) en una turbina de gas de 43 MW. El vapor sobrecalentado se alimenta a un turbo-generador de 56,5 MW. Así, la potencia bruta obtenida es de 99,5 MW y la potencia neta obtenida, descontado el autoconsumo de la planta, es de 94 MW. La eficiencia térmica de proceso global supera el 42%.

A pesar de que la incineración implica altos costes de inversión, así como altos costes de operación y mantenimiento, la venta de electricidad reduce significativamente los costes netos de la planta [12]. De hecho, en el año 2000 los costes reales de incineración por tonelada de residuo en Estados

Unidos, fueron similares a los del vertido (tecnología en principio significativamente más barata) [13]. Se estimó que el coste de incineración osciló entre 25 y 100 \$ por tonelada de residuo con un promedio de aproximadamente 50 \$, mientras que el coste real de vertido resultó entre 10-40 \$/tonelada de residuo. Esta competencia económica entre tecnologías alternativas, es en parte fruto del continuo desarrollo de las incineradoras, dirigidas principalmente a la minimización de estos costes de inversión y mantenimiento y cómo no, al desempeño ambiental. A continuación se describe una planta de incineración y se aborda el tema medioambiental en relación a los gases de combustión.

1.3. INCINERACIÓN DE RSU

La Figura 1.3 muestra un diagrama simplificado de una incineradora de RSU actual con recuperación energética.

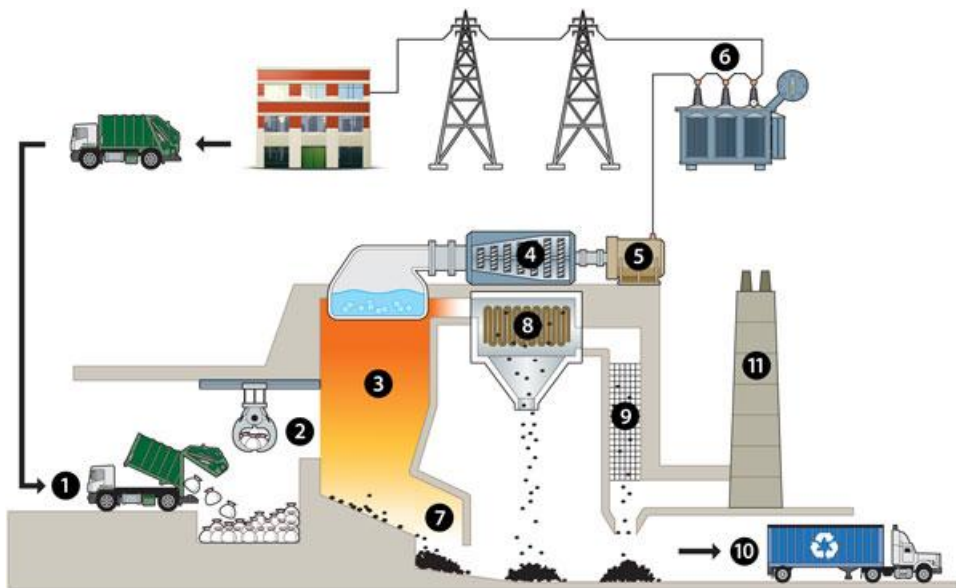


Figura 1.3: Esquema de una incineradora de RSU.

Tras la recepción y almacenamiento de los residuos (1), éstos se cargan al proceso (2) y se lleva a cabo la combustión bajo las condiciones reglamentarias anteriormente citadas en un horno-caldera (3). Los gases de combustión generados, primeramente ceden su energía calorífica iniciando el ciclo de co-generación descrito con anterioridad (4-5-6) y una vez enfriados, son dirigidos a la línea de depuración de gases (8,9), donde se reducen las concentraciones de los contaminantes por debajo de los límites de emisión legislados para ser liberados a la atmósfera (11). Finalmente, las cenizas formadas en la combustión, así como todos los residuos generados en la línea de depuración de gases, son llevados a depósitos de seguridad pues se trata de materiales muy tóxicos y peligrosos.

La composición de los gases de combustión viene principalmente definida por la naturaleza y composición química de los residuos. Sin embargo, el diseño del horno, la distribución del aire y la ingeniería de control del horno influyen en la combustión, alterando notablemente la composición de los gases de combustión [14, 15]. Más adelante, en la Sección 3.1.1, se abordará este tema más detalladamente. Aunque la mayoría de los residuos son compuestos orgánicos con C, H y O en su composición química, también existen compuestos inorgánicos que contienen S, Cl, metales, etc. En consecuencia, los gases de combustión, cuya composición mayoritaria es vapor de agua, N₂, CO₂ y O₂, contienen compuestos tóxicos como, NO_x, dióxido de azufre (SO₂), hidrocarburos de diferente naturaleza, VOCs, VOCs halogenados, PCDD/Fs y compuestos de metales pesados entre otros [14, 16-18]. En la Tabla 1.2 se reúnen valores promedios de los contaminantes a la salida de la caldera de combustión [19] y los correspondientes límites de emisión diarios en base a la Directiva 2000/76/EC [11]. En aquellos casos en los cuales la concentración del contaminante rebasa el correspondiente límite, dicho contaminante se deberá de tratar y a continuación se describen detalladamente los diferentes contaminantes generados y las posibles tecnologías para su depuración [13, 19, 20].

Tabla 1.2: Concentraciones de gases de combustión después de la caldera (en base a 11% O₂) y los correspondientes límites de emisión en una incineradora de RSU.

Compuesto	Unidad	Tras caldera	Límite diario 2000/76/EC
Material particulado	mg/m ³ _N	1000-5000	10
Mercurio	mg/m ³ _N	0,05-0,5	0,05
Cadmio + Talio	mg/m ³ _N	< 3	0,05
Otros metales pesados (Pb, Sb, As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn)	mg/m ³ _N	< 50	0,5
Compuestos fluorados inorgánicos (como HF)	mg/m ³ _N	5-20	1
Compuestos clorados inorgánicos (como HCl)	mg/m ³ _N	500-2000	10
Compuestos sulfurosos, como SO ₂	mg/m ³ _N	200-1000	50
NO _x , como NO ₂	mg/m ³ _N	250-500	200
Óxido de nitrógeno (N ₂ O)	mg/ m ³ _N	< 40	n/a
CO	mg/ m ³ _N	5-50	50
CO ₂	%v	5-10	---
H ₂ O	%v	10-20	---
O ₂	%v	---	---
TOC	mg/m ³ _N	1-10	10
PCDD/Fs	ng TEQ/ m ³ _N	0,5-10	0,1

1.3.1. DEPURACIÓN DE CONTAMINANTES

El volumen de los gases de combustión está directamente relacionado con la cantidad de residuos incinerados, estimándose que por cada tonelada de residuo se producen entre 4500 y 6000 m³ de gases de combustión [19, 21]. La incineradora Zabalgardi de Bizkaia trata 30 toneladas de residuo por hora [7] por lo que produce un volumen de gas a purificar de aproximadamente 150 millones de litros por día. Es por ello, que la línea de depuración de gases constituye la mayor superficie y coste de una incineradora de RSU.

Monóxido de carbono y sustancias orgánicas

Las condiciones de incineración establecidas por la Directiva 2000/76/CE (temperatura mínima de 850 °C durante al menos 2 segundos) [11] debieran asegurar una combustión completa del residuo. Sin embargo, la eficiencia de la combustión no es siempre total siendo la concentración de CO a la salida de caldera un buen indicador del nivel de combustión. Así, con el fin de controlar la combustión y no rebasar los límites de emisión del CO (50 mg/m³_N), su concentración se mide de manera continua y en caso de sobrepasar el límite se actúa en la propia combustión, por ejemplo alimentando más oxígeno o aumentando el tiempo de residencia.

La concentración de hidrocarburos inquemados se mide con el mismo fin, interviniendo en la combustión en caso necesario (10 mg/m³_N). Puesto que los hidrocarburos son aquellas moléculas orgánicas que contengan en su estructura únicamente C y H, su concentración se mide en unidad de carbono orgánico total (TOC, *Total Organic Carbon*).

Material particulado y metales

Las cenizas producidas en la combustión abandonan el horno por el fondo para su posterior gestión. Sin embargo, existe una fracción de las cenizas producidas, denominada fracción ligera o cenizas volátiles, que abandona la caldera junto a la fracción gaseosa. Estas partículas tienden a adsorber contaminantes tales como compuestos metálicos y PCDD/Fs, por lo que las emisiones de éstos dependerá también de la eficacia de la tecnología empleada para eliminar las cenizas. Los métodos empleados para combatir las partículas se basan en la retención y suelen constituir el primer elemento de la línea de depuración de gases. De hecho, la propia caldera de recuperación consta con elementos de eliminación de partículas que complementado con ciclones, precipitadores electrostáticos, filtros de mangas o filtros cerámicos limitan las emisiones de las partículas a valores inferiores a 10 mg/m³_N.

Entre los metales, el mercurio, el cadmio y el tántalo son los más restringidos ($0,05 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$) y a día de hoy su uso es todavía bastante común en termómetros y elementos electrónicos, entre otros. Además, el mercurio también suele emitirse en fase gas (HgCl_2) por lo que existen números y recientes estudios enfocados a la búsqueda de soluciones para dicho metal por medio de la catálisis [22, 23].

Gases ácidos

La combustión de residuos que contengan en su composición halógenos y/o azufre como por ejemplo plásticos, disolventes, pinturas, elementos electrónicos, textiles etc. deriva en la formación de gases de carácter ácido como el HCl, HF, I_2 , Br_2 y SO_2 . Su depuración se basa en neutralizarlos y los distintos métodos se diferencian en base al estado físico del agente neutralizador.

El proceso en seco consistente en introducir el agente neutralizador (normalmente carbonato cálcico) de forma pulverizada en la corriente gaseosa y se caracteriza por un consumo alto de reactivos y rendimientos medios. Si la lechada de cal se atomiza en el flujo gaseoso, se denomina proceso semi-seco, con el cual se reduce el consumo de reactivos y se alcanza mayores rendimientos. Por otro lado, en el proceso húmedo el agente neutralizador se alimenta en forma líquida, lo que permite obtener alto rendimiento y bajo consumo de reactivos, reteniendo incluso otros contaminantes (partículas, NO_x , etc.), pero generando aguas de lavado que precisa tratamiento antes de su vertido.

Óxidos de nitrógeno

Las fuentes de nitrógeno para formar los NO_x durante la combustión son dos; el nitrógeno de los residuos y el atmosférico. Sin embargo, como la temperatura del horno no suele rebasar los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual tiene lugar la oxidación del nitrógeno atmosférico, el 90-80% de los NO_x

formados en la incineración de RSU se asocia al nitrógeno de los residuos [24]. A pesar de que el óxido nítrico (NO) es el componente principal de los NO_x, también se forman dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxido nitroso (N₂O) en cantidades más pequeñas. Para establecer los límites de emisión, el N₂O no se suele contabilizar como NO_x, ya que se produce cuando no se alcanzan temperaturas suficientemente altas en la caldera de combustión (< 800 °C) o la concentración de O₂ no es la suficiente. Es por ello, que no existe límite de emisión de N₂O, mientras que la concentración de NO_x (NO + NO₂) no puede superar los 200 mg/m³_N diarios.

Los NO_x son uno de los contaminantes ambientales más abundantes y sus efectos son considerables tanto para la salud como para el medio ambiente. La inhalación de elevadas concentraciones y durante un corto periodo de tiempo de NO_x, puede originar un edema pulmonar cuyos efectos no se observan hasta pasadas unas horas, agravándose con el esfuerzo físico. En cambio, una exposición prolongada puede afectar al sistema inmune y al pulmón. Respecto a los impactos medioambientales, los NO_x tienen gran trascendencia en la formación del smog fotoquímico, ya que al combinarse con otros contaminantes atmosféricos (por ejemplo los VOCs) influyen en las reacciones de formación de ozono en la superficie de la tierra. También son uno de los responsables de la lluvia ácida, ya que el NO₂ formado a partir de la oxidación de NO se oxida rápidamente a nitratos () o a ácido nítrico (). La reacción entre los y la humedad existente en el ambiente da lugar a HNO₃, que precipita causando el fenómeno lluvia ácida y generando grandes destrozos en los bosques y en las aguas superficiales.

Hasta hace relativamente pocos años, en todas las incineradoras de RSU los NO_x eran reducidos en la propia caldera de combustión, añadiendo un agente reductor como la urea o el NH₃ y así reduciendo los NO_x mediante la denominada tecnología NSCR (*Non Selective Catalytic Reduction*). Esta tecnología requiere un control muy exhaustivo de la combustión, ya que la temperatura debe ser homogénea en toda la caldera y la mezcla gas-agente

reductor también debe ser la adecuada para no sobrepasar los límites de emisión tanto de los NO_x como del NH₃ (10-15 mg/m³N).

Por ello, en los últimos años se tiende a incorporar la tecnología catalítica para reducir estos NO_x mediante la reacción SCR (*Selective Catalytic Reduction*) obteniendo mayores eficiencias en la depuración de NO_x [21, 24]. Esta tecnología se aborda en detalle en el siguiente Apartado 1.4.

Dioxinas y Furanos

Las dioxinas (PCDDs), cuyo nombre genérico es policlorodibenzodioxinas constituyen un grupo de 75 compuestos formados por un núcleo básico 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 (Figura 1.4-A). Estas PCDDs presentan alta toxicidad incluso en concentraciones muy bajas y la PCDDs más tóxica es la 2,3,7,8-tetraclorodibenzopdioxina, conocida comúnmente como TCDD. Por otro lado, los furanos (PCDFs) cuyo nombre genérico es policlorodibenzofuranos son un grupo de 135 compuestos de estructura y efectos similares a las PCDDs y cuyas fuentes de generación son las mismas (Figura 1.4-B). Su formación en las incineradoras depende principalmente de la presencia de plásticos.

La similitud del conjunto de PCCD/Fs ha permitido establecer un parámetro para poder definir la toxicidad relativa de cada uno de ellos. Se trata del factor de equivalencia tóxica (TEF, *Toxic Equivalency Factor*), que utiliza el TCDD como referencia, asignándole el valor 1. Sin embargo, la compleja naturaleza de las mezclas de PCCD/Fs existentes, complica notablemente la evaluación de los riesgos ambientales y sanitarios por lo que se ha desarrollado el parámetro de concentración equivalente tóxica (TEQ). Este parámetro combina los correspondientes valores TEF para cada uno de los congéneres individuales presentes en la mezcla y su concentración en la

misma. La siguiente Tabla 1.3 reúne los valores de TEF definidos para las PCDD/Fs más comunes [25].

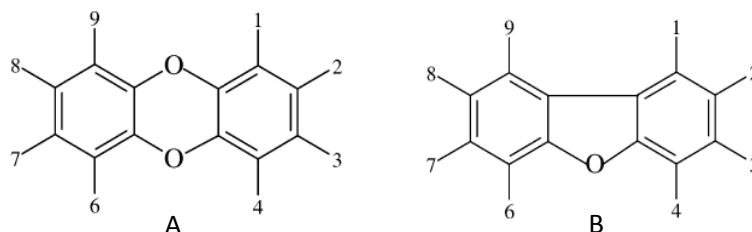


Figura 1.4: Estructura de A) PCDDs y B) PCDFs.

Tabla 1.3: Valores TEF asignados a diferentes PCDD/Fs.

Compuesto (PCDDs)	TEF	Compuesto(PCDFs)	TEF
TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,7,8-substituted HxCDDs	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,7,8-substituted HxCDF	0,1
OCDD	0,0001	1,2,3,4,7,8-substituted HpCDF	0,01
		OCDF	0,0001

La exposición excesiva a las PCDD/Fs puede causar efectos altamente nocivos sobre la salud humana, afectando a órganos importantes como el corazón, sistema inmune, hígado, piel y la glándula de tiroides, llegando incluso a provocar cáncer. Además, una vez liberados a la atmósfera, las PCDD/Fs son partículas minúsculas que se depositan eventualmente sobre el suelo y la vegetación. Siendo altamente insolubles en el agua, estos compuestos se fijan fuertemente por adsorción a los suelos, por lo que se degradan muy lentamente y persisten durante muchos años en el ambiente, llegando incluso a acumularse en los organismos y entrar en la cadena alimenticia.

Una parte muy elevada de las PCDD/Fs generadas en la incineración de RSU, es adsorbida en las cenizas volátiles por lo que una depuración eficiente de las mismas reduce significativamente su concentración. Sin embargo, es posible que su concentración en la fracción gaseosa se incremente a lo largo de la línea de depuración de gases debido a la ruta de síntesis denominada *novo* y comprendida en un intervalo de temperatura entre 200 y 400 °C en presencia de una fuente de carbono y un metal que actúa como catalizador [17]. Es por ello, que las cenizas volátiles son propensas a generar más PCDD/Fs. Para minimizar esta ruta de síntesis, es fundamental una combustión correcta, una depuración eficiente de partículas y un descenso brusco de la temperatura de 400 a 200 °C. A pesar de estas medidas su valor suele ser superior a 0,1 ng TEQ/m³N, límite para estos contaminantes, por lo que la línea de depuración de gases suele llevar incorporado una unidad para su depuración.

El método utilizado por excelencia en las incineradoras de RSU para la eliminación de PCDD/Fs es la adsorción. El adsorbente más empleado es el carbón activado, tanto en lecho fijo como fluidizado, aunque también se utilizan otros materiales micro-estructurados como son las zeolitas hidrofóbicas o la sepiolita [26]. Esta tecnología presenta el inconveniente de generar un residuo sólido adicional que necesariamente debe gestionarse.

Recientemente Liu y cols. [27] han publicado un trabajo donde se describen las últimas tendencias en relación a la depuración de PCDD/Fs en incineradoras de RSU. Por inyección de aditivos inorgánicos y orgánicos se inhibe significativamente la ruta de síntesis *novo* [26]. Además, se ha comprobado que la utilización combinada de métodos de retención de partículas y adsorbentes tanto de gases ácidos como de PCDD/Fs, aumenta notablemente la eficiencia de su depuración. Por otro lado, métodos sofisticados como radiación con electrodos y tecnologías con plasma también están siendo estudiadas. Sin embargo, la tecnología catalítica al tratarse de un método destructivo y relativamente barato está acaparando gran interés. Se

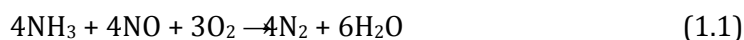
han fabricado filtros de retención dopados de material catalítico para la retención y posterior oxidación de PCDD/Fs [26, 28]. Asimismo, también se ha comprobado que la concentración de PCDD/Fs disminuye significativamente en el reactor catalítico instalado para la depuración de NO_x [18, 29]. En efecto, la presente tesis doctoral trata de evaluar esta última propuesta, ya que la combinación de dos procesos (eliminación de NO_x y PCDD/Fs) en un único proceso, permite reducir tanto el volumen y coste de la infraestructura como la cantidad de residuos generada. A continuación se describe la tecnología catalítica con más detalle.

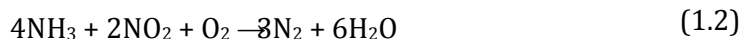
1.4. TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA EL TRATAMIENTO DE NO_x Y PCDD/Fs

Como ya se ha citado anteriormente, las legislaciones medioambientales cada vez más estrictas hacen que las industrias químicas necesiten de tecnologías alternativas. Por ello, un mayor número de incineradoras apuesta por la tecnología catalítica para la eliminación de NO_x en lugar de realizar la combustión de RSU en presencia de NH₃ (proceso NSCR) [30, 31]. En España de las 10 incineradoras existentes a día de hoy, la mitad cuenta ya con tecnología catalítica (proceso SCR).

1.4.1. TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE NO_x

La reacción SCR de NO_x con NH₃ viene descrita por las ecuaciones (1.1) y (1.2), donde los NO_x en un medio oxidante reaccionan con el NH₃ dando lugar exclusivamente a la formación N₂ y H₂O. El catalizador empleado en fuentes fijas, y por consiguiente utilizado también en las incineradoras de RSU para este fin, es de óxido de vanadio soportado sobre óxido de titanio y promovido por óxido de wolframio o molibdeno (VO_x/WO_x/TiO₂ ó VO_x/MoO_x/TiO₂).





La reacción SCR de NO_x con NH_3 y en presencia de catalizadores basados en VO_x es un proceso consolidado, y por consiguiente altamente estudiado en la literatura. El soporte de TiO_2 suele encontrarse en forma de anatasa principalmente por dos razones: (i) sulfatación débil y reversible del soporte que incluso mejora el comportamiento catalítico debido a un incremento de la acidez superficial [32] y (ii) alta dispersión de VO_x debido al carácter semiconductor de TiO_2 y similitud energética entre la banda de conducción del soporte y el orbital d de los centros vanadilo [33, 34].

El empleo del VO_x como fase activa se debe principalmente a dos factores: (i) la variedad de los estados de oxidación (de +2 a +5) y (ii) la riqueza estructural. Las geometrías de coordinación del oxígeno pueden ser octaédricas, bipirámides pentagonales, pirámides trigonales y tetraédricas en los cuales los iones oxígeno pueden combinarse compartiendo esquinas, aristas y caras mostrando una reactividad diferente y aportando al catalizador un ingrediente esencial para la catálisis [34-36]. Dependiendo del soporte utilizado las especies VO_x formadas también varían, siendo la combinación VO_x/TiO_2 la idónea para formar estructuras altamente dispersas y muy activas [37, 38]. Se acepta que las especies poliméricas son las que mayor actividad SCR muestran [39-41], pero sin embargo, el origen de dicha actividad todavía no está resuelto. El conocimiento específico de la fase activa en la reacción proporcionaría información muy útil acerca de las propiedades óptimas del catalizador.

El WO_x y MoO_x actúan como promotores tanto químicos como físicos. En general, evitan la oxidación de SO_2 en los centros activos VO_x y confieren al catalizador mayor acidez Brønsted y mejores propiedades mecánicas y térmicas evitando la transformación de la fase anatasa a rutilo [42-44]. También existe la hipótesis de que el WO_x afecta en la dispersión de VO_x ,

incentivando la formación de las especies más activas [45, 46]. El contenido del promotor suele ser notablemente superior al de la fase activa (~1-2%) y suele variar en un intervalo de 8-10% de WO_x ó MoO_x dependiendo de la aplicación [43, 44].

En cuanto al mecanismo de reacción, se propone un mecanismo de reacción de tipo Eley-Rideal en donde el NH_3 reacciona adsorbido, mientras que el NO lo hace de forma gaseosa o ligeramente adsorbido [39, 47, 48]. Por ello la importancia de la acidez de los catalizadores SCR. No obstante, las propiedades redox también resultan de vital importancia, ya que la reoxidación del vanadio [49] o la activación del NH_3 debido a la reducción de un centro redox adyacente parecen ser las etapas limitantes en las condiciones típicas de SCR [47]. En efecto, a pesar de su afianzamiento industrial, la reacción SCR es todavía a día de hoy objeto de numerosas investigaciones.

En caso de aplicaciones estacionarias, principalmente se invierte en la formulación de catalizadores más activos con el fin de reducir la temperatura de trabajo y así disminuir los costes operacionales. Tal y como refleja la Figura 1.5, la unidad catalítica puede colocarse en diferentes posiciones de la línea de depuración de los gases [13, 19]. La configuración Figura 1.5-A corresponde a la situación clásica, donde los NO_x son controlados *in situ* en el horno añadiendo NH_3 (NSCR). Primeramente se elimina el material particulado (filtro de mangas, filtro electrostáticos, etc.), luego se neutralizan los gases ácidos (adsorción seca, semi-seca o húmeda) y finalmente se adsorben las PCDD/Fs. En efecto, el reactor catalítico puede situarse al comienzo (high-dust, Figura 1.5-B), en el medio (low-dust, Figura 1.5-C) o al final de la línea de depuración de gases (tail-end, Figura 1.5-C). Una configuración high-dust supone una alta carga de material particulado, y por consiguiente alta probabilidad de desactivación del catalizador. Sin embargo, la principal ventaja de esta disposición es el bajo consumo energético, debido a que la temperatura de los gases tras la caldera de recuperación es elevada. En el polo opuesto se encuentra la configuración tail-end, donde es necesario

un intercambiador previo para alcanzar la temperatura de operación. En presencia del catalizador comercial $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, la temperatura típica de trabajo es de 250-350 °C [50] por lo que el calentamiento de la corriente desde aproximadamente 150 °C hasta la temperatura de trabajo supone un consumo energético moderado. A su favor, el catalizador apenas padece desactivación y es éste el factor que hace que sea la configuración más empleada.

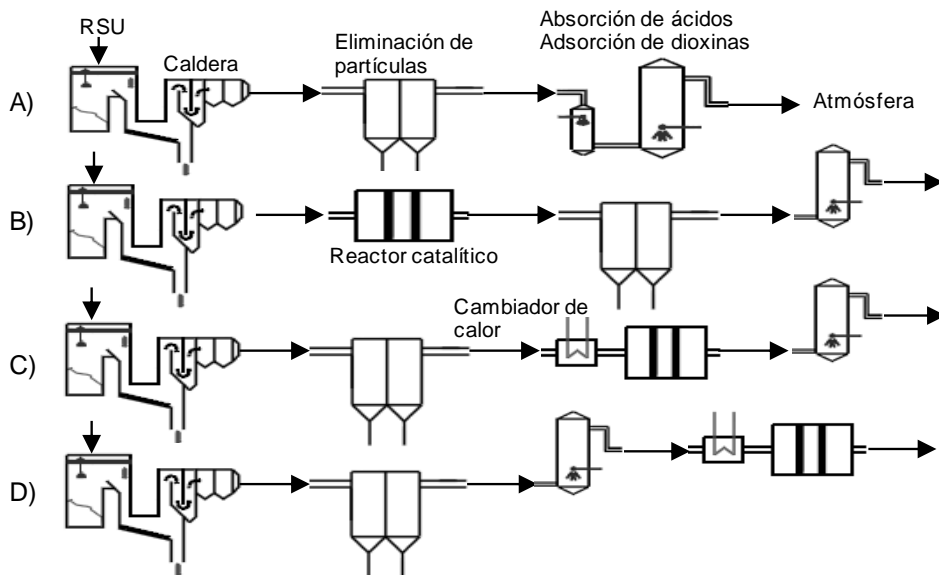


Figura 1.5: Configuraciones posibles para la depuración de gases de la incineración relativa a la posición del reactor catalítico: A) sin reactor catalítico B) high-dust C) low-dust D) tail-end.

En la búsqueda de catalizadores más activos, el más estudiado es el de óxido de manganeso (MnO_x), debido a sus excelentes propiedades redox relacionadas con los diversos estados de oxidación y oxígeno de red [51-53]. Además, su actividad se ve altamente favorecida en presencia de un segundo metal como Cu, Fe, Ce, etc. por formación de óxidos mixtos. Xu y cols. [54] lograron convertir totalmente el NO a 80 °C operando a 50 000 h⁻¹ con un

catalizador de $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$, mientras que Forzatti y cols. [55] operando con la misma velocidad espacial necesitaron elevar la temperatura hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$, para alcanzar una conversión del 70%.

Trabajos recientes también intentan mejorar las propiedades del catalizador comercial $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$. Por ejemplo, la adición de CeO_2 en dicha formulación resulta en una mejora significativa de propiedades redox debido a una mayor movilidad de oxígeno superficial [56]. Diferentes métodos de preparación también influyen notablemente, ya que alteran tanto la cantidad de vacantes de oxígeno [57] como la distribución de especies VO_x [46].

1.4.2. TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA OXIDACIÓN DE PCDD/ Fs

El reto de la tecnología catalítica en la destrucción de PCDD/Fs es su oxidación catalítica total (CTO, *Catalytic Total Oxidation*) a H_2O , CO_2 y HCl mediante la reacción (1.3). A pesar de que no existan aplicaciones industriales exclusivamente destinadas a la depuración catalítica de PCDD/Fs, hay muchas evidencias de su práctica implícita. En ocasiones la unidad de adsorción de PCDD/Fs implantado en las incineradoras de RSU, lleva incorporada un recubrimiento catalítico para mejorar su eficiencia [58]. Pero sin duda, la principal ventaja de la eliminación de PCDD/Fs mediante catálisis es la supresión del residuo adicional que requiere una posterior gestión.

(1.3)

El catalizador comercial SCR de $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, al ser un catalizador de oxidación presenta buenas propiedades para la oxidación de PCDD/Fs. De hecho, numerosos trabajos han demostrado que la concentración de PCDD/Fs disminuye tras el reactor catalítico implantado para la reacción SCR. Wang y cols. [18] al comparar las emisiones de cuatro plantas incineradoras de

Taiwán, encontraron que las emisiones de PCDD/Fs eran notablemente inferiores en las plantas que constaban con reactores SCR para reducir los NO_x. Sam-Cwan y cols. [29] también analizaron nueve incineradoras de RSU en Korea, donde obtuvieron casi la misma eficiencia de destrucción de PCDD/Fs en los reactores catalíticos diseñados para combatir los NO_x (93%) y en los filtros de carbón activado instalados para su adsorción (95-99%).

Tal y como se ha mencionado, la unidad catalítica de una incineradora suele operar en un rango de temperatura aproximado de 250-350 °C [50], el cual coincide con el rango óptimo de formación de PCDD/Fs mediante la ruta *novo* [17]. Esto hace necesaria la búsqueda de catalizadores más activos. Entre las formulaciones alternativas cabe destacar el MnO_x [59] con mayor actividad a menor temperatura tanto del óxido puro MnO_x como del dopado Fe/MnO_x frente al catalizador comercial VO_x/WO_x/TiO₂ en la depuración de PCDD/Fs. La alta actividad de catalizadores basados en metales nobles en la oxidación de PCDD/Fs también ha sido demostrada, aunque su posible uso en una aplicación real es bastante controvertido [60].

Lamentablemente, la gran diversidad, alta toxicidad y complejidad de análisis de las PCDD/Fs, resulta en escasos datos científicos obtenidos en condiciones reales o próximas a la realidad como los anteriormente citados. En los estudios de laboratorio suelen emplearse moléculas modelo menos tóxicas y más fáciles de analizar, como son el clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno etc. Este tema se abordará en el Apartado 3.1.1 más detalladamente. Con moléculas modelo, existen numerosos trabajos en los que se analiza el comportamiento de catalizadores de diferente naturaleza con el fin de simular su comportamiento en la oxidación de PCDD/Fs [61, 62]. En general, los metales nobles presentan mayor actividad pero también se desactivan por cloración. Los óxidos metálicos muestran una actividad media, siendo el V, Cr, Mn de los más activos. Finalmente, las zeolitas debido a su alta acidez y superficie específica, también están siendo extensamente estudiadas.

1.4.3. TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA DEPURACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y PCDD/Fs

El hecho de que el mismo catalizador sea activo en las dos reacciones (SCR y CTO), manifiesta la posible eliminación simultánea de NO_x y PCDD/Fs en un único reactor catalítico. Este proceso de eliminación conjunta se denomina proceso *dDiNOx* y consiste en llevar a cabo las reacciones (1.1)-(1.3) de manera selectiva en el mismo reactor y en las mismas condiciones. Diferentes productores de catalizadores como Haldor Topsøe, Johnson Matthey, BASF, SIEMENS y CRI trabajan en la optimización de catalizadores para dicha aplicación [26, 30, 63]. De hecho, Haldor Topsøe comercializa un catalizador bajo el nombre *DNX* [64] para dicho fin, mientras que Johnson Matthey utiliza el nombre *SINOX* [65].

Sin embargo, existen muy pocos trabajos de investigación que estudien la eliminación conjunta de NO_x y PCDD/Fs a nivel de laboratorio. Tal y como se muestra en la Figura 1.6-A, la mayoría de los estudios se han realizado en plantas piloto (PP), mientras que a nivel de laboratorio (Lab.) sólo se han contabilizado tres trabajos hasta la fecha, a los cuales hay que añadir las dos publicaciones realizadas durante el transcurso de la presente tesis doctoral. Los primeros (PP) tienen como objetivo comparar tecnologías y caracterizar los efluentes gaseosos con el fin de demostrar la eficiencia del proceso *dDiNOx*, mientras que el reto de la investigación a nivel de laboratorio es estudiar las reacciones para poder explicar el proceso a escala industrial.

El reducido número de este tipo de investigaciones demuestra la complejidad del proceso *dDiNOx*. Por ello, la mayoría de los investigadores tienden a analizar la oxidación de hidrocarburos clorados (compuesto modelo de PCDD/Fs) de manera exclusiva e independiente en presencia de catalizadores activos en la reacción SCR, como queda patente en la tercera columna de la Figura 1.6-A (CTO).

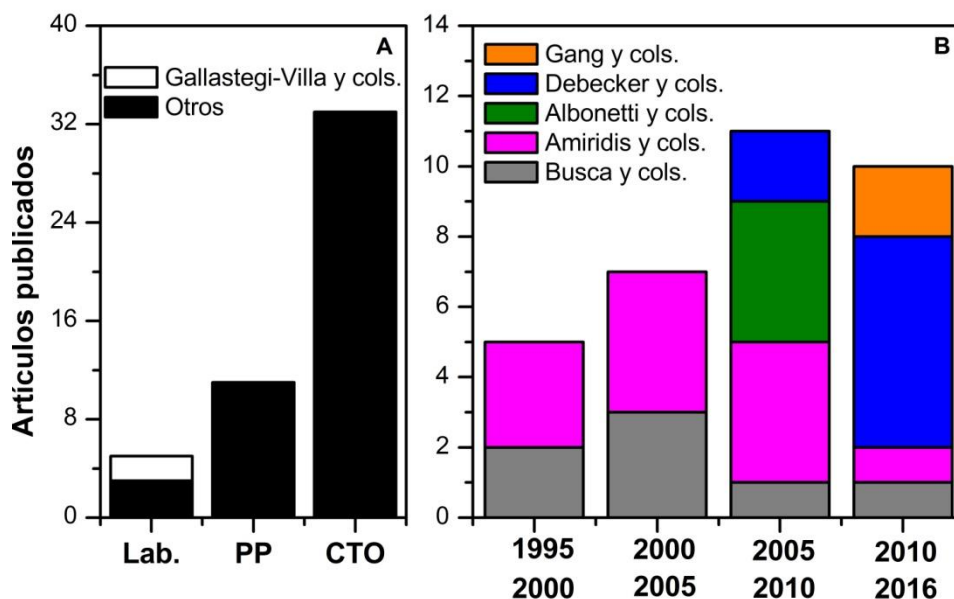


Figura 1.6: Número de artículos publicados en relación al proceso $dDiNO_x$ llevados a cabo en A) laboratorios (Lab.), plantas pilotos (PP) y en laboratorios enfocados exclusivamente a la oxidación catalítica total (CTO) de PCDD/Fs pero con catalizadores típicos de SCR. B) Publicaciones relevantes CTO en el transcurso del tiempo y agrupados por autores.

La primera publicación sobre la reacción simultánea [66], así como las primeras citas sobre la posibilidad de eliminar conjuntamente NO_x y PCDD/Fs son de la década de los 90. Jones y Ross [66] fueron los pioneros (1997), realizando modificaciones en el catalizador típico de VO_x/TiO_2 y empleando cloruro de etilo como molécula modelo de PCDD/Fs. Propusieron al vanadio soportado en alúmina modificada con zirconio como el catalizador más activo y no observaron diferencias significativas al realizar las reacciones de oxidación y reducción de manera conjunta o por separado. Por lo contrario, en 2015, Su y cols. [67] destacaron una mejora significativa de la oxidación de 1,2,4-triclorobenceno en presencia de NO utilizando óxidos mixtos CeTiAlO. La alta actividad de éste catalizador lo atribuyen a la alta movilidad de oxígeno.

Entre tanto, Park y Hong [68] publicaron sus resultados en 2005 en coreano, destacando en su *abstract* las buenas propiedades del rutenio.

La Figura 1.6-B muestra la evolución cronológica de las publicaciones sobre CTO, agrupada por los autores considerados como los más relevantes. El número de publicaciones ha incrementado notablemente desde la década de los 90 hasta la actualidad. Los autores Busca y Amiridis, apuestan fuerte por esta tecnología, ya que durante 20 años han trabajado en la búsqueda de mejores formulaciones. Por otro lado, en los últimos años otros autores como Debecker, Albonetti y Gang, también han publicado trabajos de vital importancia para la presente aplicación. Han mostrado evidencias del mecanismo de reacción de compuestos aromáticos clorados, aspecto clave a considerar para llevar a cabo dos reacciones sobre el mismo catalizador.

Por todo ello, se considera necesario el estudio del proceso *dDiNOx* a nivel de laboratorio y así, en base a los fundamentos científicos, poder demostrar su uso a nivel industrial.

1.5. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

En vista de los antecedentes discutidos en las secciones anteriores, queda de manifiesto la necesidad de buscar soluciones medioambientalmente más amigables en el marco de las incineradoras y la eliminación simultánea de NO_x y PCDD/Fs mediante catálisis es una tecnología alternativa muy interesante y a día de hoy poco estudiada. Por tanto, el objetivo principal de la presente tesis doctoral es: *estudiar la posibilidad de la utilización de la tecnología dDiNOx con catalizadores $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ y alternativos.*

Atendiendo a los aspectos en los que se pretende avanzar, este objetivo principal se puede concretar en la consecución sucesiva de los siguientes objetivos específicos:

1. Diseñar y montar un equipo específico para el estudio.
2. Evaluar la viabilidad del catalizador comercial $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ en el proceso $d\text{DiNO}_x$.
3. Explicar las reacciones que tienen lugar en el proceso $d\text{DiNO}_x$.
4. Determinar las especies VO_x presentes en catalizadores $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ y explicar la función que desempeñan en el proceso $d\text{DiNO}_x$.
5. Determinar el efecto de WO_x en las propiedades del catalizador $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ y explicar la función que desempeña en el proceso $d\text{DiNO}_x$.
6. Proponer catalizadores alternativos y evaluar su viabilidad en el proceso $d\text{DiNO}_x$.

Estos objetivos concretos se desarrollan en los sucesivos capítulos de la tesis, la cual puede dividirse en dos partes. Por un lado, se estudia el comportamiento del catalizador comercial $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ y posteriormente se proponen otros catalizadores alternativos, principalmente basados en zeolitas y en MnO_x . En el **Capítulo 2** se describe la metodología empleada en la preparación de los catalizadores y se describen las técnicas analíticas empleadas en su caracterización.

Al tratarse del primer proyecto desarrollado en el grupo de investigación para el tratamiento de efluentes de plantas de incineración de RSU, fue necesaria la dedicación del primer periodo a la construcción de un sistema experimental de laboratorio que permitiera trabajar en las condiciones más próximas a una aplicación real. Este objetivo se aborda en el **Capítulo 3**, donde se presenta el diseño del equipo experimental y se detallan las condiciones de operación, así como la metodología experimental planificada para la obtención de los datos cinéticos.

Tras el diseño y puesta a punto del equipo de reacción, en el **Capítulo 4** se evalúa la viabilidad del proceso *dDiNO_x*. Se describen las reacciones que tienen lugar durante el proceso, comparando las reacciones llevadas a cabo en condiciones de reacción distintas. También se valoran posibles estrategias operacionales que maximicen la eficiencia de la depuración del catalizador de referencia VO_x/TiO₂. Una posible ruta para incrementar la eficiencia de los procesos es la optimización del catalizador. Para ello, es necesario conocer las especies activas existentes y la función que desempeñan en la reacción *dDiNO_x*. Este es el objetivo del **Capítulo 5**, donde se presentan catalizadores VO_x/TiO₂ con diferente carga de vanadio y, en consecuencia, diferente distribución de especies VO_x. Estas especies son extensamente caracterizadas, y tras analizar su actividad y complementar con la bibliografía, se propone un mecanismo de reacción.

De la misma manera es vital conocer la función que desempeña el promotor WO_x en el proceso *dDiNO_x*. Para ello, de forma similar, en el **Capítulo 6** se estudian catalizadores de VO_x/WO_x/TiO₂ con diferente carga metálica tanto de vanadio como de wolframio. Parte de este capítulo se realizó durante una estancia de la doctoranda en la empresa Haldor Topsøe A.S (Lyngby, Dinamarca) donde se prestó especial atención a la identificación de especies superficiales VO_x y WO_x mediante técnicas espectroscópicas.

Finalmente, tras el conocimiento de las propiedades catalíticas del catalizador comercial VO_x/WO_x/TiO₂, el **Capítulo 7** estudia la viabilidad de catalizadores alternativos. La selección de los catalizadores propuestos se ha realizado con el fin de masificar aquellas propiedades portadoras de actividad catalítica y así proponer un catalizador idóneo para la aplicación. Entre los catalizadores alternativos pueden distinguirse dos grupos principales; los basados en la zeolita H-ZSM5 y en MnO_x.

El **Capítulo 8** trata de sintetizar la visión global de la tesis a través de un resumen. También se enumeran las principales conclusiones obtenidas y se proponen posibles trabajos futuros que puedan complementarlas.

Por último, en los **Capítulos 9 y 10** se presenta una relación de la nomenclatura y bibliografía utilizadas a lo largo de la presente memoria, respectivamente.

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS PARA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Chapter 2

MATERIAL AND METHODS FOR CATALYSTS PREPARATION AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

In this chapter, general information about the catalysts preparation methods and the analytical techniques used for their characterization is given, including ICP-AES, N₂ adsorption-desorption, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, pyridine FT-IR, XPS, UV-Vis, Raman and TEM.

2. MATERIALES Y MÉTODOS PARA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En este capítulo, primeramente se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo en la preparación de los catalizadores y posteriormente, se describen las técnicas de caracterización empleadas.

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

De acuerdo con los objetivos establecidos para este trabajo de investigación se han preparado catalizadores de diferente naturaleza que han sido elaborados por diferentes métodos según lo sugerido en la bibliografía científica. A continuación se resumen los catalizadores estudiados y la correspondiente sección en la memoria, así como la técnica empleada para su preparación:

- VO_x/TiO_2 : Capítulos 4 y 5, impregnación.
- $\text{VO}_x/\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$: Sección 4.2.3, impregnación en dos etapas.
- $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$: Secciones 4.2.3, 6.1 y 6.3, impregnación en dos etapas.
- $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$: Sección 6.2, impregnación en una etapa.
- $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$: Sección 7.1.2, impregnación en dos etapas.
- Metal (V, Cu, Fe, Mn)/ZSM5: Sección 7.1.3, impregnación o intercambio iónico.
- $\text{MnO}_x/\text{soporte}$ (TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ZSM5): Sección 7.2.1, impregnación.
- $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$: Sección 7.2.2, co-precipitación.

2.1.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El TiO_2 utilizado como soporte de las fases activas es de la casa Millennium Inorganic Chemicals-Cristal Global C con nombre comercial Cristal ACTiVTM G5. Éste se seleccionó debido a su estructura cristalina de anatasa

[69]. El TiO_2 fue suministrado en forma de polvo y con objeto de estabilizarlo térmicamente, y por tanto no sufriese alteraciones durante los ensayos de reacción (100-500 °C), se sometió a diferentes tratamientos térmicos. Se seleccionó el tratamiento de calcinación en horno de mufla con aire y una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 520 °C seguido de un periodo isoterma de 3 horas, debido a que apenas alteraba las propiedades texturales y cristalinas del material de partida.

En los catalizadores de base zeolítica, se seleccionó la formulación de la zeolita ZSM5. Ésta fue suministrada en forma amónica (NH_4 -ZSM5) por la casa Zeolyst International con nombre comercial CBV5524G en forma de polvo y según las especificaciones del fabricante con una superficie BET de 425 m^2/g y una relación Si/Al de 25. La zeolita se sometió a un tratamiento previo de estabilización mediante calcinación en aire a 550 °C durante 4 horas en un horno de mufla con objeto de transformarla en su forma protónica, ya que es sabido que los grupos puente hidroxilo Al-OH-Si situados en las paredes de las cavidades zeolíticas constituyen los sitios ácidos más fuertes.

La alúmina (Al_2O_3) seleccionada para su utilización como soporte fue suministrada por la casa comercial Saint-Gobain Norpro. Se trata de una alúmina poco cristalina y con alta superficie específica y tamaño de partícula muy pequeño. La estabilización de la alúmina también fue realizada en horno-mufla bajo un flujo de aire a 520 °C y durante 3 horas.

Finalmente el óxido de cerio (CeO_2) empleado como soporte fue preparado en el laboratorio mediante precipitación atendiendo al procedimiento detallado más adelante (Sección 2.1.4).

Al igual que los soportes, los metales empleados como fase activa en los catalizadores también han sido varios, incorporándose a partir de las siguientes sales precursoras: NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich, 99,99%), $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,99%), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-

Aldrich, 99%), $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ (Panreac, 98%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98,5%) y $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,99%).

2.1.2 IMPREGNACIÓN HÚMEDA

La impregnación es uno de los métodos más simples, y por consiguiente el más empleado en la industria para la preparación de los catalizadores. El proceso consiste en poner en contacto el sólido (soporte) con una disolución de una concentración metálica (fase activa) determinada e ir evaporando el disolvente progresivamente. La presencia de fuerzas de succión capilares promueve el flujo de la disolución hacia el interior de los poros del soporte seco. Con el fin de asegurar el mojado completo de todas las partículas de soporte y así homogenizar la distribución de la fase metálica, se ha empleado mayor volumen de disolución metálica que de volumen de poros del soporte (impregnación húmeda).

Los catalizadores preparados en base a este método fueron: VO_x/TiO_2 , $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{VO}_x/\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$, $\text{VO}_x/\text{ZSM5}$, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$. La incorporación del metal fue llevada a cabo en un rotavapor modelo R-114 de la casa Büchi, equipado con un baño termostatzado B-480 de la misma casa comercial, y un sistema de vacío. A continuación, se describe el procedimiento seguido:

1. Se disuelve la cantidad necesaria de sal precursora en agua destilada, para obtener la cantidad nominal de metal soportado (x %).
2. En el caso de los catalizadores de vanadio, se añaden 2 moles de ácido oxálico por 1 mol de vanadio para mejorar la dispersión de la fase metálica [70]. Tras agitación moderada a temperatura ambiente se obtiene una disolución de color amarillo que se convierte en verde azulado tras unos minutos. El color amarillo es característico de iones de vanadato (VO_4^{3-}), mientras que el color verde ($[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) y azul

($[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) corresponden al estado del vanadio reducido debido a la oxidación que sufre el ácido oxálico.

3. Tras mantener el soporte bajo condiciones de vacío (0,4 kPa) durante aproximadamente media hora para limpiar su estructura porosa, se añade la disolución metálica y se mantiene la suspensión a temperatura ambiente y 0,4 kPa bajo rotación continua durante 3 horas.
4. El balón rotatorio se sumerge en un baño de agua a 35 °C hasta evaporación total del disolvente.
5. El secado del catalizador se realiza en estufa a 110 °C durante 12 horas y posteriormente se calcina a 500 °C (1 °C/min) durante 3 horas. La temperatura de calcinación se fijó mediante termogravimetría (TG), mostrando la Figura 2.1 que la temperatura de 500 °C es suficientemente alta como para eliminar los compuestos orgánicos y nitrogenados resultantes de la preparación.

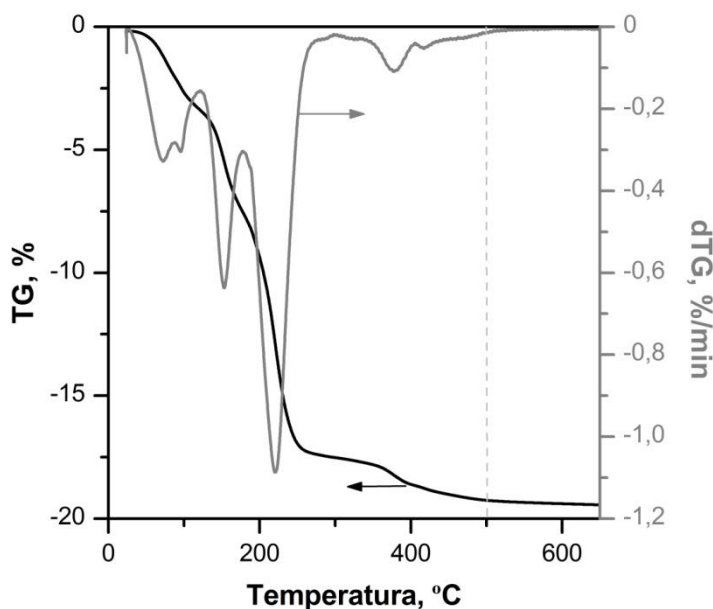


Figura 2.1: Análisis termogravimétrico de VO_x/TiO_2 previo a la calcinación.

Los catalizadores terciarios $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{VO}_x/\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ (Secciones 4.2.3, 6.1 y 6.3), se prepararon en dos etapas. Primeramente se incorporó la correspondiente carga de promotor disolviendo la sal precursora en agua destilada y realizando la impregnación en las mismas condiciones anteriormente citadas, y tras el secado ($11\text{ }^\circ\text{C}$) y calcinado ($520\text{ }^\circ\text{C}$) se incorporó el vanadio.

Durante la estancia de investigación en las instalaciones de la empresa de catalizadores Haldor Topsøe en Lyngby (Dinamarca), la preparación de los catalizadores $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ (Sección 6.2) se realizó en una única etapa, partiendo de disoluciones ya preparadas de los correspondientes nitratos metálicos y ácido oxálico, en caso del vanadio. El soporte utilizado en este caso, también fue suministrado por Millennium Inorganic Chemicals siendo su nombre comercial Cristal ACTiVTM DT-51.

La preparación de los catalizadores terciarios $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ (Sección 7.1.2) también se realizó en dos etapas, con objeto de formar primeramente una capa de TiO_2 sobre la zeolita y luego dispersar el vanadio sobre la capa de TiO_2 formada. La cantidad deseada de Ti(V)butóxido (Sigma-Aldrich, 97%) fue disuelta en una mezcla de agua y n-butanol (Panreac, 99%), la cual se añadió al rotavapor para impregnarla sobre el soporte H-ZSM5 [71]. Tras el secado y calcinación ($1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $520\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) de la muestra binaria $\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ se incorporó el vanadio.

2.1.3 INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico consiste en poner en contacto el soporte con una disolución del metal, con la diferencia respecto a la impregnación de que la eliminación del exceso de disolvente se realiza por filtración. El proceso se basa en el intercambio iónico que sucede entre los centros cambiadores de la superficie del soporte sólido y los iones metálicos en disolución. La fuerza de intercambio iónico depende de la polarización y la carga iónica del

cación/anión. Una de las principales ventajas de este método es la alta estabilidad del componente metálico contra la sinterización en los tratamientos posteriores, debido a la fuerte interacción metal/soporte.

Los trabajos previos del grupo de investigación demostraron que este método es el mejor para preparar los catalizadores Cu/ZSM5 [72] y Fe/ZSM5 [73] (Sección 7.1.3). El procedimiento consistió en disolver la cantidad correspondiente de sal precursora en 1,5 litros de agua, a la cual se añadió la zeolita (8 g/L). A continuación, se ajustó el pH a 7 para favorecer el intercambio y tras mantener la mezcla bajo agitación 24 horas a 60 °C, se eliminó el disolvente por filtración. Se realizaron sucesivas limpiezas con agua miliQ y finalmente las muestras se secaron (110 °C y 12 h) y calcinaron (500 °C y 3 h).

2.1.4 (CO-)PRECIPITACIÓN

La precipitación es la formación de un sólido a partir de una fase líquida debido a una saturación del soluto en disolución que deriva en la nucleación y crecimiento de las partículas o cristales. Este fenómeno puede producirse por la evaporación del solvente, por un aumento o disminución de pH o por un incremento de concentración del soluto en disolución. Asimismo, la co-precipitación es la precipitación de más de un componente dando lugar a un único sólido. Los catalizadores preparados por esta técnica suelen contener mayor carga metálica que los preparados por impregnación o intercambio iónico, pero son catalizadores altamente activos, ya que interacciones fuertes entre los diversos metales y la formación de compuestos mixtos aportan excelentes propiedades catalíticas [74].

Se ha empleado este método para preparar los denominados óxidos mixtos de MnO_x - CeO_2 (Sección 7.2.2) partiendo de sus sales precursoras y empleando el carbonato amónico (NH_4CO_3 , Sigma-Aldrich 99,99%) como precipitador. El mezclado de las disoluciones se realizó bajo agitación y a

temperatura ambiente. Tras el periodo de maduración de 2 horas el precipitado resultante se filtró sucesivamente con agua miliQ, se secó (110 °C, 12 h) y se calcinó (500 °C, 3 h).

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

A continuación se detallan las técnicas de caracterización empleadas para la determinación de las propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados.

2.2.1 ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

El conocimiento de la cantidad metálica real de los catalizadores es vital para poder comparar sus propiedades y actividad catalítica. La técnica ICP-AES (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) es una técnica instrumental que se basa en aprovechar el espectro de emisión de los átomos e iones en el proceso de desexcitación, característico de cada elemento metálico y, por consiguiente, sirve para determinar el contenido de las fases metálicas en disolución. Mediante esta técnica se han cuantificado los siguientes metales: V, Ti, Cu, Fe, Mn y Ce.

La técnica consiste en nebulizar la muestra líquida y conducirla hasta el centro de un plasma toroidal producido por inducción acoplada en un flujo de argón donde la temperatura de aproximadamente 6000 °C hace que la muestra salga atomizada e ionizada emitiendo un espectro indicativo de su composición elemental. Se analiza esta radiación electromagnética desde 170 (ultravioleta) hasta 800 nm (infrarrojo) con un espectrómetro compuesto por un sistema dispersivo y un detector.

Procedimiento experimental

Los análisis se realizaron en un equipo Horiba Yobin Yvon Activa de los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, donde el sólido disuelto en un medio ácido es nebulizado y analizado. Para ello, tras moler la muestra en un mortero de ágata, se pesa una cantidad conocida (aproximadamente 50 mg) en un recipiente de Teflón PFA, donde se realiza la digestión de las muestras por ataque químico. La disgregación se llevó a cabo en los recipientes cerrados y colocados en un baño de arena a temperatura moderada ($\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para la digestión, se empleó una relación 1:3 de HNO_3 y HCl y, en caso necesario (para digestión de TiO_2 y ZSM5) se añadieron unas gotas de HF . Una vez disuelto el sólido, el líquido restante se vaporizó de manera controlada sin que el sólido precipitara y finalmente se enrasó en un matraz de volumen conocido en medio ácido al 3% de HNO_3 .

La calibración del equipo ha de realizarse cada vez, empleando muestras patrón de condiciones similares a las muestras preparadas. El valor que se presenta como resultado en la memoria es la media obtenida tras tres análisis de la misma digestión. El error asociado al proceso de disgregación se estimó en una desviación estándar (SD, *Standard Deviation*) de 0,2 ppm para el vanadio y 1,6 ppm para el titanio por repetición de tres muestras de digestiones diferentes y una misma calibración.

2.2.2 ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO

La superficie específica y la estructura porosa de los catalizadores son propiedades fundamentales en la catálisis heterogénea, dado que las reacciones catalíticas tienen lugar en la superficie de estos sólidos. El método más extendido para medir dichas propiedades texturales es la adsorción física o fisisorción de N_2 a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La fisisorción se define como la formación de enlaces de Van der Waals entre la superficie del sólido y las moléculas gaseosas (adsorbato) [75]. Estas fuerzas se forman debido a que el adsorbato es atraído por las fuerzas que el sólido presenta a escala molecular sin compensar en los átomos o iones que componen su superficie exterior. La inespecificidad del proceso hace que las moléculas de adsorbato tiendan a constituir una monocapa sobre la superficie del sólido y por ello, la cantidad de moléculas de adsorbato requerida para constituir dicha monocapa depende exclusivamente del tamaño de la propia molécula de adsorbato. El N₂ es el gas adsorbato más empleado y en ensayos isotermos a su temperatura normal de ebullición (-196 °C), el valor medio del área de la sección transversal de la molécula de N₂ es de 0,162 nm².

La representación de la cantidad de volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio (V_{ads}), en función de la presión relativa del gas a adsorber (P/P_o), recibe el nombre de isoterma. En función de las características de dicho sólido, Brunauer, Emmett y Teller propusieron cinco modelos diferentes de isotermas [76] y el ajuste a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, es el método más extendido para el cálculo del área superficial. En su forma linealizada y simplificada la isoterma BET se expresa mediante la ecuación (2.1) y el ajuste de los datos de la isoterma a dicha ecuación entre presiones relativas desde 0,05 a 0,2 permite el cálculo de los parámetros V_m (volumen correspondiente a la monocapa) y C (constante que relaciona el calor de adsorción de la monocapa y las sucesivas capas).

$$\frac{V_{ads}}{V_m} \frac{P_o}{P} = \frac{C}{1 - P/P_o} \frac{P}{P_o} \quad (2.1)$$

Mediante estos parámetros y en base a la ecuación (2.2) se calcula la superficie específica BET (S_{BET}) del sólido problema,

————— (2.2)

siendo, N_A el número de Avogadro, V_{mol} el volumen molar del nitrógeno, A_s el área de la sección transversal del nitrógeno, y m la masa del sólido problema.

Los procesos de condensación capilar que tienen lugar en el interior de los poros dificultan la retirada del gas adsorbido en los poros de menor tamaño, y en consecuencia, es posible que las ramas de adsorción y desorción de la isoterma no sean coincidentes. A este fenómeno se le denomina histéresis y dependiendo de la forma y la presión relativa en la que aparezca es posible determinar la distribución de tamaño de los poros. Según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), dependiendo de la forma de la histéresis, existen cuatro tipos principales de poros [77]. Uno de los métodos más empleados en la determinación del volumen de poro y de la distribución de su tamaño en muestras mesoporosas, es el que propusieron Barrett, Joyner y Halenda (método BJH) [78]. Su modelo (Ec. 2.3) se basa en la ecuación de Kelvin para la condensación capilar que se aplica al análisis de la rama de desorción de la isoterma en un intervalo de presión relativa comprendida entre 0,14 y 0,99.

————— (2.3)

siendo r_p el radio de poro (nm), ψ la tensión superficial del adsorbato (N/m), el ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido, T la temperatura (K), R la constante de los gases perfectos (8,314 J/(mol K)) y e el espesor de la capa adsorbida (nm).

No obstante, debido a la microporosidad de las zeolitas, la determinación de la distribución de poros correspondiente se ha realizado por

el método Horvarth-Kawazoe, para el cual se seleccionan los puntos de la isoterma desde su inicio hasta presiones relativas de 0,01 [79].

Procedimiento experimental

Los ensayos de adsorción-desorción de N₂ se realizaron a la temperatura normal de ebullición del N₂ (-196 °C) en un equipo de la casa *Micromeritics* modelo *ASAP 2020* y *Micromeritics* modelo *Tristar*, en caso de los materiales microporosos y mesoporosos, respectivamente. Se seleccionaron masas de muestra que proporcionaran aproximadamente 35 m², ya que el análisis óptimo se realiza para un intervalo entre 20 y 50 m². Previo al análisis, las muestras han de limpiarse para eliminar la humedad, el aire y los posibles condensados susceptibles de interferir en la medida. En el caso de materiales microporos la desgasificación se realizó a vacío (< 1 Pa) y en el caso de los sólidos mesoporosos bajo un flujo constante de N₂ a presión atmosférica, en ambos casos a 350 °C durante 5 horas.

El funcionamiento de los citados equipos es automático, tanto en la adición sucesiva de pequeños volúmenes de N₂ como en el registro de los valores de presión de equilibrio para obtener la rama de adsorción. La rama de desorción se determina eliminando sucesivos volúmenes conocidos de N₂ y registrando los valores de presión de equilibrio hasta alcanzarse el cierre de la histéresis. El intervalo de presiones es muy amplio, desde la presión más baja que equivale a una presión relativa en torno a 0,01 y $7 \cdot 10^{-7}$ en caso de muestras mesoporosas y microporosas, respectivamente, hasta la presión de saturación del N₂ (~ 101,3 kPa).

Los resultados mostrados durante la presente memoria fueron determinados con un grado de confianza del 95%, obteniendo así una desviación de la superficie BET de tan sólo unos 0,2 m²/g en el caso de las muestras que poseen el TiO₂ como soporte. Por otro lado, la repetición de tres muestras mostró una SD asociada al error experimental de 0,4 m²/g.

2.2.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON HIDRÓGENO

La reducibilidad de los catalizadores metálicos, es una propiedad substancial en las reacciones de tipo redox, donde la fase activa se reduce y se oxida sucesivamente. La medida de estas propiedades redox se realiza mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*), la cual consiste en provocar la reducción del catalizador mediante un gas reductor, generalmente diluido, y analizar el consumo de gas reductor según aumenta la temperatura de operación.

El H₂ es el agente reductor más empleado por su sencillez y su alto poder reductor. La integración del caudal de agente reductor utilizado para alcanzar un determinado grado de reducción frente al tiempo, revela la capacidad de reducción del catalizador. En cambio, la temperatura a la que la reducción tiene lugar refleja la habilidad de reducción (reducibilidad) de la muestra. El perfil de reducción también desvela información química superficial más profunda, como cantidad de especies metálicas, distribución de metal, y en el caso de catalizadores soportados también información sobre interacciones metal/soporte. No obstante, hay que considerar que las condiciones de reacción son diferentes, y por consiguiente las propiedades redox también [80, 81].

Procedimiento experimental

Los análisis H₂-TPR se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem 2920, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*), de controladores del flujo máscicos de gases que permite preparar flujos de mezclas base/portador y un horno donde se sitúa el reactor de cuarzo en forma de U. La muestra (0,15-0,20 g), colocada en el reactor, se sometió al siguiente protocolo de análisis, establecido para la

caracterización de las muestras Eurocat [81] y que relevó alta reproducibilidad de la técnica tras la repetición de sucesivos análisis.

1. Limpieza del catalizador por calentamiento hasta los 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y bajo un flujo de 5% O₂/He de 50 cm³/min.
2. Estabilización de la muestra a 500 °C durante 45 min en la atmósfera indicada en la etapa 1.
3. Enfriamiento hasta 30 °C en la atmósfera indicada en la etapa 1.

Reducción del catalizador bajo una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 900 °C y una corriente de 50 cm³/min de la mezcla compuesta de 5% H₂/Ar. Para evitar que el agua producida en la reducción llegue al detector y altere la medida de la conductividad, la corriente gaseosa tras el reactor se pasa por un baño refrigerante compuesta por mezcla de N₂ líquido e isopropanol para su condensación.

4. Estabilización de la reducción del catalizador a 900 °C durante 30 min en la atmósfera indicada en la etapa 4.

2.2.4 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA

La mayoría de las reacciones catalíticas tienen lugar entre moléculas adsorbidas en la superficie de los catalizadores, por lo que su acidez superficial interviene en una de las primeras etapas del mecanismo de reacción. Para su cuantificación, el método utilizado por excelencia es la desorción a temperatura programada (TPD, *Temperature Programmed Desorption*), el cual se basa en la adsorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura.

La técnica TPD es un método muy empleado, debido a su coste relativamente bajo y simplicidad del equipamiento necesario. Se pueden

utilizar diferentes moléculas sonda, siendo el NH_3 una de las más empleadas por su pequeño tamaño (2,6 Å) y su gran estabilidad térmica [82]. Debido a su basicidad relativamente fuerte, el NH_3 se adsorbe sobre todos los centros ácidos, pero la temperatura a la que se desorbe depende de la fuerza ácida de estos centros. En efecto, un ensayo estándar TPD consiste en saturar una muestra con una base activa y someterla a una rampa de temperatura creciente bajo un flujo de gas inerte, que arrastre las moléculas de la base desorbidas [83]. Con un flujo de gas portador adecuado, la respuesta del detector colocado a la salida del reactor es proporcional a la velocidad de desorción del adsorbato, siempre que la difusión o readsorción de los gases no sea limitante.

Por tanto, la integración del caudal de la molécula sonda desorbida frente al tiempo, da como resultado el número total de centros ácidos por gramo de catalizador. En cambio, la posición (temperatura) de los picos de desorción, es indicativo de la fortaleza de los correspondientes centros ácidos. El perfil de desorción de sólidos con centros ácidos de fortaleza diferente y naturaleza definida como las zeolitas, presentan picos de desorción muy definidos, y por consiguiente ajustables a curvas Gaussianas para su cuantificación. Sin embargo, los sólidos como el TiO_2 , donde la distribución de los centros ácidos no es tan específica, muestran un perfil de desorción de NH_3 menos característico.

Procedimiento experimental

Los ensayos de NH_3 -TPD se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem 2910 equipado de un detector TCD, de controladores del flujo másicos de gases que permite preparar flujos de mezclas base/portador y un horno donde se sitúa un reactor de cuarzo en forma de U. La muestra (0,1-0,2 g), colocada en dicho reactor, se sometió al siguiente protocolo de análisis, que tras sucesivas repeticiones mostró alta reproducibilidad de la técnica.

1. Limpieza del catalizador por calentamiento hasta los 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y bajo un flujo de 5% O₂/He de 50 cm³/min.
2. Estabilización de la muestra a 500 °C durante 45 minutos en la atmósfera indicada en la etapa 1.
3. Enfriamiento de la muestra hasta 100 °C en la atmósfera indicada en la etapa 1.
4. Proceso de adsorción de NH₃, mediante introducción de sucesivos pulsos de una mezcla de 10% NH₃/He (5-6 cm³/min) hasta la saturación de la muestra. El detector TCD permite determinar el caudal de NH₃ a la salida del reactor, y por tanto determinar en qué momento se produce la saturación, dado que en dicho momento el caudal de entrada y salida son iguales.
5. Proceso de desorción de moléculas de NH₃ fisisorbidas por arrastre con 50 cm³/min de He a 100 °C y durante 2 horas.
6. Proceso de la desorción del NH₃ quimisorbido en la muestra por elevación de la temperatura desde 100 hasta 550 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y bajo una corriente de He de 50 cm³/min.

2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER DE PIRIDINA

La naturaleza de los centros ácidos también puede determinar la capacidad de adsorción de los reactivos en los centros ácidos. Por ello, se ha utilizado la termo-desorción de piridina, acoplada a la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), para examinar el tipo de acidez (Brønsted o Lewis) de la superficie de los sólidos.

La espectroscopía infrarroja es una técnica que permite estudiar la vibración y rotación de las moléculas en la región infrarroja del espectro electromagnético. Un espectro de infrarrojo se obtiene haciendo pasar una radiación infrarroja a través de la muestra y determinando la fracción de la radiación incidente que es adsorbida en un valor de energía particular. La energía en la cual un pico aparece en un espectro corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. La transformación de Fourier es un cálculo matemático que permite formar señales entre el dominio del tiempo (o espacial) y el dominio de la frecuencia.

La piridina es una base activa que al adsorberse en los centros ácidos de Lewis presenta una serie de bandas características a 1450, 1580 y 1600 cm^{-1} , mientras que al absorberse sobre centros ácidos de tipo Brønsted presenta otras bandas en 1540 y 1640 cm^{-1} y una banda a 1490 cm^{-1} asignada a la acidez total. Las bandas más destacables, y por tanto mayoritariamente empleadas para la identificación de los centros Brønsted y Lewis, son las que se corresponden con 1545 y 1455 cm^{-1} , respectivamente [84]. Al no conocer la masa exacta de la muestra empleada para el análisis, se trata de un método semi-cuantitativo, siendo la relación de las áreas bajo los picos a 1540 y 1455 cm^{-1} indicativo de la relación Brønsted/Lewis (B/L) [85].

Procedimiento experimental

Los espectros FT-IR se obtuvieron en un quipo Nicole 710 empleando una celda de cuarzo con ventanas de CaF_2 . El estudio de piridina adsorbida se realizó sobre pastillas autoconsistentes de KBr, sobre las cuales se depositó una pequeña capa de catalizador en polvo. Los espectros se obtuvieron atendiendo al siguiente protocolo:

1. Limpieza del catalizador por calentamiento hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y bajo un flujo 300 cm^3/min de una mezcla de 15% O_2/N_2 .

2. Estabilización de la muestra a 300 °C durante 2 horas en la atmósfera indicada en la etapa 1. Obtención del espectro de referencia tras un barrido de la zona 500-4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 50 *scans*.
3. Enfriamiento de la muestra hasta 150 °C en la misma atmósfera que en la etapa 1. Obtención del espectro de referencia en las mismas condiciones que en la etapa 2.
4. Proceso de adsorción de piridina mediante una microjeringa hasta lograr el equilibrio.
5. Proceso de desorción de moléculas de piridina fisisorbida por arrastre con 250 cm^3/min de N_2 a 150 °C y durante aproximadamente 1 hora. Obtención de espectro de piridina adsorbida (condiciones de etapa 2) por sustracción del espectro de referencia obtenido en la etapa 3.
6. Proceso de desorción de piridina quimisorbida por elevación de la temperatura desde 150 hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una corriente de N_2 de 250 cm^3/min y 1 hora de estabilización. Obtención del espectro de piridina adsorbida (condiciones de etapa 2) por sustracción del espectro de referencia obtenido en la etapa 2.

2.2.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las estructuras cristalinas presentes en los catalizadores, soportes y/o fases activas, se han identificado por difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*). Esta técnica permite predecir el nivel de dispersión de la fase metálica, así como calcular el tamaño de partícula de las fases cristalinas [86]. El principio físico en el que se basa es el siguiente: en la materia cristalina, los átomos están dispuestos de una manera ordenada y periódica en el espacio, formando planos cristalinos que están separados entre sí en un valor constante, denominado espaciado (d). Puesto que el espaciado es del mismo

orden de magnitud que la longitud de onda λ de los rayos X (0,1-10 Å), las diferentes familias de planos reticulares difractan cada una a un ángulo de incidencia (θ) concreto de acuerdo a la Ley de Bragg (Ec. 2.4):

$$(2.4)$$

Cuando las muestras a analizar se encuentran en forma de polvo, todas las orientaciones posibles quedan representadas en su superficie, y por tanto expuestas al haz de rayos X. Según gira la muestra, el ángulo de incidencia θ varía y el detector, que a su vez gira un ángulo doble (2θ), va recogiendo un fondo continuo de radiación con una serie de máximos que corresponden a los rayos X difractados. Como resultado, se obtiene el difractograma cuyas posiciones 2θ e intensidades son características de cada fase cristalina. La identificación de las fases cristalinas se realiza por comparativa del difractograma experimental con los propios de cada fase recogidos en una base de datos llamada PDF (PDF, *Powder Diffraction File*) establecida por el ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). En la Tabla 2.1 se resumen los picos de difracción característicos, así como los códigos de referencia de los materiales cristalinos identificados en la presente memoria.

Tabla 2.1: Picos de difracción más intensos de diferentes compuestos.

Compuesto	2θ	Código de referencia
Anatasa	25,281 ; 48,376	001-0562
V ₂ O ₅	20,258 ; 26,268	001-0359
WO ₃	24,367 ; 23,144	020-1323
H-ZSM5	23,082 ; 7,794	037-0359
γ -Al ₂ O ₃	67,307 ; 45,547	001-1307
CeO ₂	28,681 ; 47,835	001-0800
MnO ₂	40,606 ; 58,765	001-1206
Mn ₂ O ₃	33,408 ; 55,296	001-1061

Mediante la técnica XRD y aplicando la ecuación de Scherrer (Ec. 2.5) es posible determinar el tamaño de los cristalitos. La técnica está limitada para partículas de tamaño superior a 3-4 nm, dado que las inferiores a este tamaño son prácticamente transparentes a la radiación X [86]. K es el factor de forma y β la anchura del pico a altura media corregida ($\beta=B^2-b^2$), siendo B la anchura experimental y b una corrección debida al aparato.

————— (2.5)

Procedimiento experimental

Los ensayos y el procesamiento informático de los datos fue realizado en los laboratorios de Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, con un difractómetro modelo PW1710 de la casa Philips, con geometría Bragg-Bretano, operando con la radiación $K\alpha$ (1,541874 Å) del cobre. La preparación de las muestras se realizó depositando una pequeña cantidad de muestra en polvo y unas gotas de acetona sobre un vidrio plano que se coloca en la cavidad del portamuestras del equipo, de modo que al secarse la acetona, el polvo queda adherido a la superficie del vidrio y aleatoriamente orientado. Las condiciones de medida fueron: barrido angular comprendido en el intervalo 5-80° para 2θ , tamaño de paso de 0,02° en 2θ y tiempo de paso de 1 segundo. El equipo utilizado se controla a través del software X'pert Data Collector y para el tratamiento informático de los difractogramas obtenidos y la identificación de las fases presentes, se empleó el software específico PANalytical X'pert HighScore, en combinación con la base de datos PDF(2) del ICDD. Las intensidades de los picos obtenidos fueron corregidas para un valor de rendija fija.

2.2.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

La catálisis heterogénea tiene lugar en la superficie de los catalizadores, por lo que las técnicas de caracterización superficiales permiten conocer mejor las propiedades catalíticas del catalizador. Con objeto de determinar el estado de oxidación y concentración de los átomos superficiales de manganeso se ha empleado la técnica espectroscópica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Esta técnica no se ha utilizado para la caracterización del vanadio, ya que la condición experimental de alto vacío lo reduce *in situ*, y por consiguiente falsifica el resultado obtenido [87].

La técnica XPS consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones. Siendo $h\nu$ la energía del haz y E_K la energía cinética del fotoelectrón emitido, la diferencia entre ambas es la energía de ligadura (E_B) del átomo en particular, característica de cada elemento siendo la función de trabajo del espectrofotómetro (Ec. 2.6). Asimismo, la experimentación consiste en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro para lo cual es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío.

(2.6)

Esta técnica permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos con $Z > 2$. El análisis se puede realizar con una sensibilidad del orden de 0,5% y una profundidad de análisis de unos pocos nanómetros. El estudio de cada elemento precisa el registro de su correspondiente espectro en un rango estrecho de energías. La existencia de diferentes estados de oxidación, la existencia de procesos de “shake-up” que dan lugar a picos satélites a energías de ligadura mayores que la del pico principal y/o la asimetría mostrada por los picos de fotoemisión en metales, entre otras características, hacen que el análisis de los espectros XPS resulte complejo y

obliga a utilizar procedimientos de deconvolución de curvas para poder extraer toda la información contenida en ellas.

En base a la literatura, las energías de enlace en la región de 640-650 se atribuyen a Mn (2P_{3/2}) donde los intervalos de energías 639-640, 640-642 y 642-643 eV se asignan a Mn⁺², Mn⁺³ y Mn⁺⁴, respectivamente [88-90]. El Mn⁺², muestra un satélite centrado en 645 eV [91]. En cambio, la región O1s del oxígeno permite distinguir entre dos tipos: oxígeno de red (528-530 eV) y oxígeno adsorbido (531-533 eV) [90, 92].

Procedimiento experimental

Las medidas de XPS se realizaron en los laboratorios de Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, con un sistema SPECS equipado con un analizador Phoibos 150 1D-DLD y fuente radiación monocromática Al K α (1486,6 eV). Las muestras en forma de pastilla autoconsistente y previamente desgasificadas, fueron introducidas a la cámara de análisis de ultra alto vacío (10⁻⁶ Pa) donde primeramente, se llevó a cabo un análisis inicial de los elementos presentes (tiempo 0,1 segundos y energía de paso 80 eV) y luego se realizaron los análisis detallados de los elementos presentes (tiempo 0,1 segundos y energía de paso 30 eV) con un ángulo de salida de 90°. Los espectros fueron ajustados mediante el software CasaXPS 2.3.16, que modeliza las contribuciones Gaussiana-Lorenciana, después de una substracción del fondo (Shirley).

2.2.8 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

La espectroscopía de reflectancia difusa de ultravioleta visible, (DRS-UV-Vis, *Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-vis*) ha sido empleada para identificar especies de óxido de vanadio y manganeso, ya que se sabe que tanto el vanadio como el manganeso son capaces de formar diferentes

especies que presentan distinta reactividad. Esta técnica se basa en la propiedad de los iones y complejos de los metales de transición de absorber determinadas longitudes de onda del espectro electromagnético.

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre un compuesto químico que absorbe luz, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple: $I_0 = I_a + I_t$. Para que un compuesto adsorba radiación electromagnética, la energía de radiación tiene que coincidir con la energía necesaria para que el sistema pase a un nivel energético superior permitido. Pueden considerarse tres tipos de transiciones electrónicas: (i) de transferencia de carga (CT, *Charge Transfer*), (ii) transiciones relacionadas con electrones d, y (iii) transiciones que involucran electrones, π , σ y n.

Estas transiciones derivan en bandas de absorbancia muy estrechas, a longitudes de onda características. El hecho de que las bandas de absorción están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno, hace posible diferenciar entre estructuras similares. En las moléculas los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica, y por consiguiente como ocurren muchas transiciones con diferentes energías, las bandas de adsorción se ensanchan. Este fenómeno dificulta la identificación de las bandas. La primera derivada permite una mejor identificación de las bandas de adsorción y se utilizan técnicas de deconvolución para estimar la contribución de cada especie.

En mezclas multicomponentes, como son los catalizadores estudiados en la presente tesis, esta técnica es semicuantitativa, ya que según la ley de Beer, la absorbancia es proporcional al número de moléculas que absorben radiación a una longitud de onda específica [93]. No obstante, los espectros UV-Vis no permiten una identificación absoluta, y por ello, frecuentemente se utilizan compuestos de referencia para confirmar la identidad de una

sustancia. En la Tabla 2.2 se detallan las bandas de adsorción aceptadas por la literatura para catalizadores de VO_x y MnO_x .

Procedimiento experimental

Las medidas de espectroscopía UV-Vis-DRS se realizaron en los laboratorios de Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Varian. Las muestras en polvo, previo a la medición de los espectros, fueron sometidas a un pretratamiento de deshidratación a 110 °C y durante 3 horas en una placa calefactora externa. El intervalo de número de onda fue comprendido entre 200 y 2500 nm y la repetición de los análisis bajo una atmósfera controlada resultó en un nivel de error mínimo.

Tabla 2.2: Bandas de adsorción UV-Vis de diferentes compuestos [94-97].

Compuesto	Longitud de onda, nm	[Ref]
Tetraédrico (VO_4) _n , CT	380-405	
Piramidal cuadrado VO_x , CT	440	
Octaédrico distorsionado CT	470	
Piramidal cuadrado V^{4+} , d-d	550	
Piramidal cuadrado V^{4+} , d-d	668	
MnO_2 tetraédrico, CT	350	
Mn_2O_3 tetraédrico, CT	270	
Mn_2O_3 octaédrico, CT	330	
Mn^{3+} , d-d	450-500	

2.2.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La reactividad de los catalizadores de vanadio está estrechamente ligada con la presencia de diferentes especies de VO_x . Por ello, con objeto de complementar los resultados obtenidos por UV-Vis, se ha empleado la

espectroscopía Raman, técnica notablemente más sensible a especies VO_x cuyo estado de oxidación sea V^{+5} .

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre la muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (ν_0), pero una fracción pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción entre la luz y la materia. Esta luz dispersada con una frecuencia distinta a la de la radiación incidente ($+\nu_r$ y $-\nu_r$), es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es conocida como dispersión o desplazamiento Raman. Cada material tiene un conjunto de ν_r característico de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que lo forman.

Un espectro Raman representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda ($1/\lambda$) que se expresa en cm^{-1} . Además, como el desplazamiento de la frecuencia Raman es independiente de la frecuencia incidente ν_0 , éste se toma como referencia y el eje de abscisas muestra la diferencia entre la frecuencia Raman y la excitación del láser. En la Tabla 2.3 se resumen las bandas Raman características de las especies de VO_x más aceptadas por la bibliografía científica.

Tabla 2.3: Desplazamiento Raman predominante de diferentes especies VO_x [40, 97-99].

Especie	Desplazamiento Raman, cm^{-1}
V=O aislado tetraédrico	1025-1030
V=O cristalino V_2O_5	995
V-O-V	940
V-O-Ti	825

Procedimiento experimental

Las medidas Raman fueron tomadas en un equipo espectrómetro Raman Olympus DX40 de los laboratorios de la empresa de catalizadores Haldor Topsøe A.S en Lyngby (Dinamarca) durante una estancia de investigación. Se empleó un láser de color rojo (633 nm) y los espectros se obtuvieron por acumulación de 30 *scans* de 10 segundos en un intervalo de frecuencia comprendido entre 140–1200 cm^{-1} . Con objeto de obtener una respuesta media de la muestra, y así adquirir un espectro altamente reproducible se empleó un reactor de lecho fluidizado con partículas comprendidas entre 0,05 y 0,20 mm de tamaño. Las medidas mostradas durante la presente memoria fueron obtenidas a 400 °C y bajo un flujo de aire de 20 cm^3/min , tras realizar el secado de las mismas durante 2 horas.

2.2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En el Capítulo 7 se han estudiado catalizadores terciarios de $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$, donde la intención ha sido formar una primera capa de TiO_2 sobre la zeolita y posteriormente dispersar el VO_x sobre ella. Con objeto de complementar los resultados de adsorción física de N_2 y XRD, se ha empleado la microscopia electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*), técnica que proporciona información sobre propiedades texturales y estructurales.

La técnica se basa en la irradiación de la muestra con un haz de electrones, los cuales son emitidos por un filamento y acelerados por una diferencia de potencial. Los electrones se enfocan a través de unas lentes para formar un haz paralelo que incide sobre la muestra. Cuando los electrones atraviesan la muestra, éstos se dispersan y son enfocados con una lente de objetivo. A continuación, se amplifican con una lente y finalmente forman la imagen deseada. La principal ventaja reside en la posibilidad de enfocar el haz de electrones en áreas muy reducidas de la muestra.

El microscopio electrónico ofrece la posibilidad de realizar un microanálisis mediante la técnica EDX (EDX, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Dicha técnica permite determinar la composición química de la muestra a través de los rayos X emitidos por los elementos que la componen. Esta opción ha permitido identificar una buena dispersión de especies VO_x amorfas a pesar de su imposibilidad de detección por TEM.

Procedimiento experimental

Las imágenes TEM se obtuvieron en un microscopio de transmisión JEOL modelo JEM-2010, de los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, el cual cuenta con un detector de rayos X marca OXFORD modelo INCA Energy TEM 100 para microanálisis. La cámara de adquisición de imágenes es de la marca GATAN modelo ORIUS SC600 y está montada en eje con el microscopio en la parte inferior e integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN DigitalMicrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0. El sistema está dotado de un detector de microanálisis EDX (EDAX).

Para la correcta medición es necesaria una preparación previa de la muestra, que consiste en suspender en etanol una pequeña cantidad del catalizador en polvo y disgregarlo durante una hora con la ayuda de un baño de ultrasonidos. Posteriormente, se depositan unas gotas de esta suspensión en el portamuestras, que consiste en una rejilla circular de cobre recubierta por una capa enrejada de carbón amorfo.

Capítulo 3

DISEÑO Y PUESTA A PUNTO DE UN EQUIPO EXPERIMENTAL PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y PCDD/Fs

Chapter 3

DESIGN AND BUILT OF EXPERIMENTAL EQUIPMENT FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF NO_x AND PCDD/Fs

ABSTRACT

This chapter describes the experimental set-up and operating conditions selected for the study of the dDiNO_x process. The equipment allows to simulating the catalytic reactor inlet gas composition in tail-end configuration and following the reaction with high accuracy of the operation variables. The gas composition of 100 ppm of 1,2-dichlorobenzene (used as model molecule of PCDD/Fs), 300 ppm of NO and NH₃ and 10% of O₂ and CO₂ were chosen as nominal concentration of the combustion gases. The flow rate was fixed at 2 L_N/min and a tubular catalytic reactor of 13.6 mm inside diameter was built to place a fixed bed reactor of 3 ml volume and 1.5 g catalyst weight. The catalyst particle was sieved in the range of 0.3 - 0.5 mm in order to avoid mass transfer limitation and pressure drop, and fulfill the plug flow condition.

3. DISEÑO Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y PCDD/Fs

Este capítulo describe las etapas del diseño de un sistema experimental para el estudio de la eliminación conjunta de NO_x y PCDD/Fs procedentes de la incineración de RSU. Al abordarse esta temática por primera vez en el grupo de investigación, una de las tareas iniciales de la tesis doctoral consistió en el diseño y montaje de un equipo experimental que permitiera analizar la actividad, selectividad y estabilidad de un catalizador en condiciones semejantes a las de una planta real de incineración de RSU. Para ello, se tuvieron que tomar numerosas decisiones tales como las que se indican a continuación. Con esta información se pretende transmitir conocimientos a futuros investigadores para el diseño y puesta a punto de sistemas de reacción complejos, abordando la parte más ingenieril de un trabajo de investigación, sobre el cual se obtendrán los resultados científicos.

Tras el primer análisis de la bibliografía y considerando la experiencia previa del grupo de investigación, se establecieron las siguientes características para el equipo experimental de reacción a construir. El equipo debería:

- Simular una corriente gaseosa de alimentación al reactor catalítico colocado aguas abajo de la chimenea (configuración tail-end, Figura 1.5-D) de una incineradora de RSU.
- Poder trabajar en condiciones en las que se minimice el control difusional debido a los procesos físicos de transferencia de materia y energía.
- Ser capaz de medir la concentración de reactivos y productos de forma casi instantánea, para poder seguir la actividad, selectividad y

durabilidad de los catalizadores en las condiciones más próximas a una aplicación industrial.

- Permitir el control preciso de las variables de proceso que aseguren la repetitividad de los ensayos catalíticos.
- Poder realizar experimentos de forma automatizada y crear el registro histórico correspondiente.
- Monitorizar a tiempo real todas las variables del proceso y las medidas realizadas.

En los sucesivos apartados se detallan las condiciones de operación fijadas, así como el material seleccionado para que el equipo experimental construido cumpla con los requisitos establecidos.

3.1 SELECCIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN

3.1.1 SIMULACIÓN DE GASES DE INCINERACIÓN DE RSU

Como se ha mencionado en el capítulo de introducción, las incineradoras de RSU tratan residuos de naturaleza distinta, por lo que su incineración conlleva la formación de unos gases de combustión de composición también distinta. Además, la ingeniería del horno y los diversos sistemas de depuración, también promueven la variación de la composición de los gases a tratar en el reactor catalítico [31].

En la Tabla 3.1, por un lado se detalla la composición de los gases de combustión a la salida de la caldera, tras la incineración de dos residuos de diferente naturaleza (A y B) [19]. La composición de la corriente A corresponde a la incineración de un residuo municipal típico, mientras que la corriente B se obtiene tras la quema de un residuo calificado como peligroso,

produciendo unos gases de combustión significativamente más contaminantes. Por otro lado, las corrientes C y D muestran la composición de los gases a la entrada de un reactor catalítico situado en diferentes puntos de la línea de depuración de gases (Figura 1.5) [60]. La corriente C corresponde a una configuración tail-end, mientras que la corriente D a una configuración low-dust, previo a los adsorbedores, por lo que su contenido en HCl, HF y SO_x es notablemente más elevado.

Tabla 3.1: Composición de los gases de incineración tras A) y B) la incineración de residuos de naturaleza distinta y tras C) y D) tratamientos de depuración distintos.

Compuesto	Unidad	A[11]*	B[11]*	C[60]	D[60]
H ₂ O	%v	10-20	6-20	15-20	15-20
O ₂	%v	---	---	9-11	9-11
CO ₂	%v	5-10	5-8	6-8	6-8
CO	ppm	5-50	< 30	< 5	< 5
Metales	ppm	<53	< 105	< 0,05	< 0,2
Partículas sólidas	ppm	1000-5000	1000-10 000	< 1	< 1
HCl	ppm	500-2000	3000-100 000	< 2	200-1000
SO _x	ppm	200-1000	1500-50 000	< 10	10-200
HF	ppm	5-20	50-550	< 0,2	1
NO _x	ppm	250-500	100-1500	70-170	80-180
PCDD/Fs (TEQ)	ng/Nm ³	0,5-10	0,5-10	0,2-0,5	0,2-0,5

*Composición calculada en base a 11% de O₂ de referencia.

A= RSU, B=residuo peligroso, C= configuración tail-end, D= configuración low-dust.

Partiendo de la premisa de que la mejor posición del reactor catalítico es la configuración tail-end, y que el residuo a tratar corresponde a un RSU típico, el contenido de los NO_x a la entrada del reactor catalítico será el mismo o muy similar al que existe a la salida de la caldera de combustión sin inyección de NH₃ (sin tecnología NSCR). Es decir, la concentración de NO_x deberá ajustarse a los valores mostrados por las corriente A y C. El contenido de PCDD/Fs también será similar al contenido a la salida de la caldera (corriente A), ya que

se eliminarían los sistemas de depuración actuales (adsorción). Sin embargo, la concentración de otros contaminantes (ácidos, partículas, metales etc.) vendrá definida por la eficiencia de los sistemas de depuración, mientras que el contenido de H₂O dependerá del método empleado para la depuración de los gases ácidos (depuración seca, semi-seca o húmeda) [11].

Lamentablemente, el manejo de PCDD/Fs a nivel de laboratorio es inviable debido a su alta toxicidad (alto riesgo), baja concentración (imposibilidad de medición) y amplio intervalo de composición, tal como ya se ha detallado en la Tabla 1.3. Por ello, a nivel de laboratorio se trabaja con compuestos modelo siendo los policloroaromáticos los más empleados. La molécula modelo más empleada en la bibliografía es el 1,2-diclorobenceno (o-DCB), ya que presenta un anillo aromático y dos átomos de cloro en las posiciones correspondientes a la molécula más tóxica entre las PCDD/Fs (TCDD, Figura 1.4-A). Algunos trabajos se limitan al estudio de VOCs no clorados [61, 100, 101]. Otros muchos trabajan con el monoclorobenceno [102, 103], mientras que también existen trabajos con 3, 4, 5 e incluso 6 átomos de cloro [62, 67, 104-106]. En este sentido, se ha publicado que a mayor número de átomos de cloro mayor resistencia a la oxidación, y por consiguiente mayor energía de activación [100]. Sin embargo, no se han encontrado diferencias significativas en relación a la posición del cloro [107]. Cabe mencionar que tras un trabajo publicado por Debecker et al. [108] parece que en un futuro, la tendencia será trabajar con moléculas modelo tanto cloradas como oxigenadas, ya que trabajando con furano han demostrado que la función oxigenada altera el mecanismo de adsorción, lo que puede conllevar cambios significativos en la elección del catalizador óptimo.

En este trabajo se ha optado por trabajar con o-DCB y su concentración nominal se ha fijado en 100 ppm debido a limitaciones experimentales (límites de los controladores de flujo másico, límite de dimensión del reactor y límite de detección del sistema de análisis). La incorporación de la función oxigenada a la molécula modelo se pospone para trabajos futuros.

Así, en base a los datos bibliográficos [11, 30, 60] y contacto con diferentes incineradoras estatales que disponen de la tecnología SCR tail-end, la Tabla 3.2 muestra la composición nominal fijada para este trabajo de investigación. A la hora de establecer la misma, se asumió que:

- El combustible utilizado en la caldera de combustión de RSU está libre de azufre evitando así la generación de contaminantes de azufre.
- Toda la materia carbonosa del residuo se oxida totalmente dando lugar únicamente a la formación de CO₂.
- Todos los procesos de depuración previos al reactor catalítico son totalmente eficientes, quedando la corriente gaseosa libre de partículas, ácidos, metales y otros compuestos orgánicos.
- La corriente de alimentación al reactor catalítico se encuentra en condiciones totalmente secas.
- Los NO_x formados en la combustión de los RSU están únicamente compuestos por NO.
- La combustión de los RSU da lugar a la formación de 100 ppm de o-DCB en vez de PCDD/Fs de elevada toxicidad y baja concentración.

Tabla 3.2: Composición nominal de los gases de alimentación al reactor catalítico experimental.

Compuesto	Unidad	Concentración
NO	ppm	300
NH ₃	ppm	300
o-DCB	ppm	100
O ₂	%	10
CO ₂	%	10
Ar		balance

Como gas de balance se ha seleccionado el argón, ya que es un gas inerte y barato. Se ha descartado el uso de N_2 porque condicionaría el ciclo del nitrógeno, al ser éste producto selectivo de la reacción SCR (Ec. 1.1 y 1.2).

3.1.2 DIMENSIONAMIENTO DEL LECHO CATALÍTICO

La depuración de gases industriales se realiza en reactores catalíticos con forma de monólito, que permiten tratar grandes caudales de gas con baja pérdida de carga. Dichas estructuras consisten en múltiples canales paralelos y/o interconectados, de forma muy similar a las de un panal de abeja. Las características de tamaño y superficie de los canales individuales que lo forman, permiten una alta reproducibilidad, reduciendo la posibilidad de que se produzcan malas distribuciones, característica de los lechos fijos granulares. Sin embargo, a menudo son los procesos de difusión los que determinan la eficiencia del reactor, ya que los reactivos se han de transportar por convección en dirección axial desde el seno del fluido a la superficie de los canales, desaprovechando el potencial del catalizador.

A nivel de laboratorio, el caudal de trabajo no es lo suficientemente grande como para generar pérdidas de presión significativas. Por ello, se ha optado por trabajar en reactor de lecho fijo granular, donde es más fácil garantizar un flujo turbulento y minimizar los fenómenos de transporte, y así determinar la actividad intrínseca del propio catalizador.

Con el fin de trabajar en condiciones semejantes a las de un reactor catalítico industrial, se fijó como punto de referencia una velocidad espacial de $40\ 000\ h^{-1}$, teniendo en cuenta los datos de la bibliografía, así como los datos proporcionados por las incineradoras contactadas. Este valor de velocidad espacial equivale a una relación igual de caudal de gas/área de contacto del catalizador tanto en la industria (monolito) como en la práctica (lecho fijo). Las especificaciones de caudal impuestas por los sistemas de análisis

(Sección 3.2) obligaron a fijar el caudal nominal en $2 L_N/\text{min}$, lo cual deriva en un lecho catalítico de 3 ml de volumen.

La fluidodinámica y los fenómenos de difusión están condicionados tanto por el dimensionamiento del lecho catalítico (diámetro, D , y longitud, L) como por las propiedades físicas (diámetro de partícula, dp) y físico-químicas (densidad, ρ y viscosidad, μ) del catalizador. Por tanto, el diseño del reactor de lecho fijo adiabático [109, 110] consiste en definir el diámetro (o longitud) del lecho catalítico y el diámetro de partícula de catalizador que garanticen el cumplimiento de las siguientes condiciones:

- Se deben cumplir las condiciones de flujo pistón (Ec. 3.1 y 3.2) [111].

$$\text{---} \tag{3.1}$$

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \tag{3.2}$$

- La pérdida de carga debe ser despreciable ($< 5\%$) (Ec. 3.3) [112].

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \tag{3.3}$$

- La resistencia de la transferencia de materia en el exterior de las partículas debe ser despreciable (Ec. 3.4) [113].

$$\text{---} \tag{3.4}$$

- La resistencia de la transferencia de materia en el interior de las partículas debe ser despreciable (Ec. 3.5) [114].

(3.5)

Como condición indispensable no se ha considerado la limitación de transferencia de calor ya que más adelante se comprueba que los gradientes de temperatura existentes en una partícula de catalizador como en el exterior de ella, son despreciables.

La solución matemática de este sistema de restricciones no lineales proporciona un intervalo de trabajo factible de D y dp , donde se garantiza el cumplimiento simultáneo de las 5 condiciones (Ec. 3.1-3.5). Para su cálculo, se ha preparado un programa en *Scilab* que se adjunta como Anexo I al final de la memoria. La Figura 3.1 muestra el resultado obtenido, destacando los límites de cada condición a 100, 300 y 500 °C, y acotando el intervalo de trabajo posible a 300 °C para la reducción de NO (Figura 3.1-A) y oxidación de o-DCB (Figura 3.1-B) mediante el área de color verde. Por otro lado, en la Tabla 3.3 se recopilan tanto los parámetros de entrada como los parámetros de salida del programa realizado para el dimensionamiento, y más adelante se detalla la metodología seguida para realizar los cálculos correspondientes para cada restricción.

Cabe mencionar que el resultado depende significativamente de las propiedades del catalizador, siendo el catalizador 3% VO_x/TiO₂ (3V/TiO₂) el utilizado como referencia. Las propiedades del catalizador se detallan ampliamente en el Capítulo 5.

Las condiciones de operación también dependen notablemente de la difusividad de los compuestos. Existen correlaciones empíricas que se describen más adelante para determinar los coeficientes de difusión, pero los resultados mostrados son en base a la difusividad efectiva (D_e) corregida con el valor experimental hallado en el Apartado 3.1.3. Por el contrario, el

Tabla 3.3: Parámetros de entrada y de salida del programa realizado para el estudio del dimensionamiento del lecho catalítico, en base a las ecuaciones (3.1)-(3.5).

Parámetros de entrada		Parámetros de salida	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
D	8-25 mm	V	3 cm ³
dp	0,05-1,5 mm	L	2 cm
T	100/300/500 °C	W	3 g
P	1,5 atm		2,07 g/cm ³
Q	2 L _N /min		0,74
$GHSV$	40 000 h ⁻¹		1,17
ρ_a	3,8 g/cm ³	ε	0,46
V_p	0,22 cm ³ /g	τ	2,2
ρ_L	1 g/cm ³	u^*	0,48 m/s
d_{poro}	15 nm	ρ^*	1,264 g/cm ³
n	1	ΔP^*	82 Pa
X_A	0,95	Re_p^*	6,42
$\mu_{100^\circ C}$	273 10 ⁻⁷ kg/ms	L/dp	51,6
$\mu_{300^\circ C}$	379 10 ⁻⁷ kg/ms	D/dp	34
$\mu_{500^\circ C}$	467 10 ⁻⁷ kg/ms		
X_{o-DCB}	1 10 ⁻⁴	*	NO 10 10 ⁻⁵ m ² /s o-DCB 8 10 ⁻⁵ m ² /s
X_{NO}	3 10 ⁻⁴		4,7 10 ⁻⁵ m ² /s 1,3 10 ⁻⁵ m ² /s
X_{NH3}	3 10 ⁻⁴		3,2 10 ⁻⁶ m ² /s 1,4 10 ⁻⁶ m ² /s
X_{O2}	0,1	*	6,2 10 ⁻⁷ m ² /s 2,7 10 ⁻⁷ m ² /s
X_{CO2}	0,1	Bo^*	1,9 2,4
V_{o-DCB}	125,72	Sc^*	0,64 2,15
V_{NO}	11,17	Sh^*	3,31 3,96
V_{NH3}	14,9		0,39 m/s 0,14 m/s
V_{O2}	16,6	C_{Mears}^*	0,012 0,033
V_{CO2}	26,9	C_{WP}^*	0,33 0,79
V_{Ar}	16,1		

* Valores obtenidos a T=300 °C, D=13,6 mm y dp=0,4 mm.

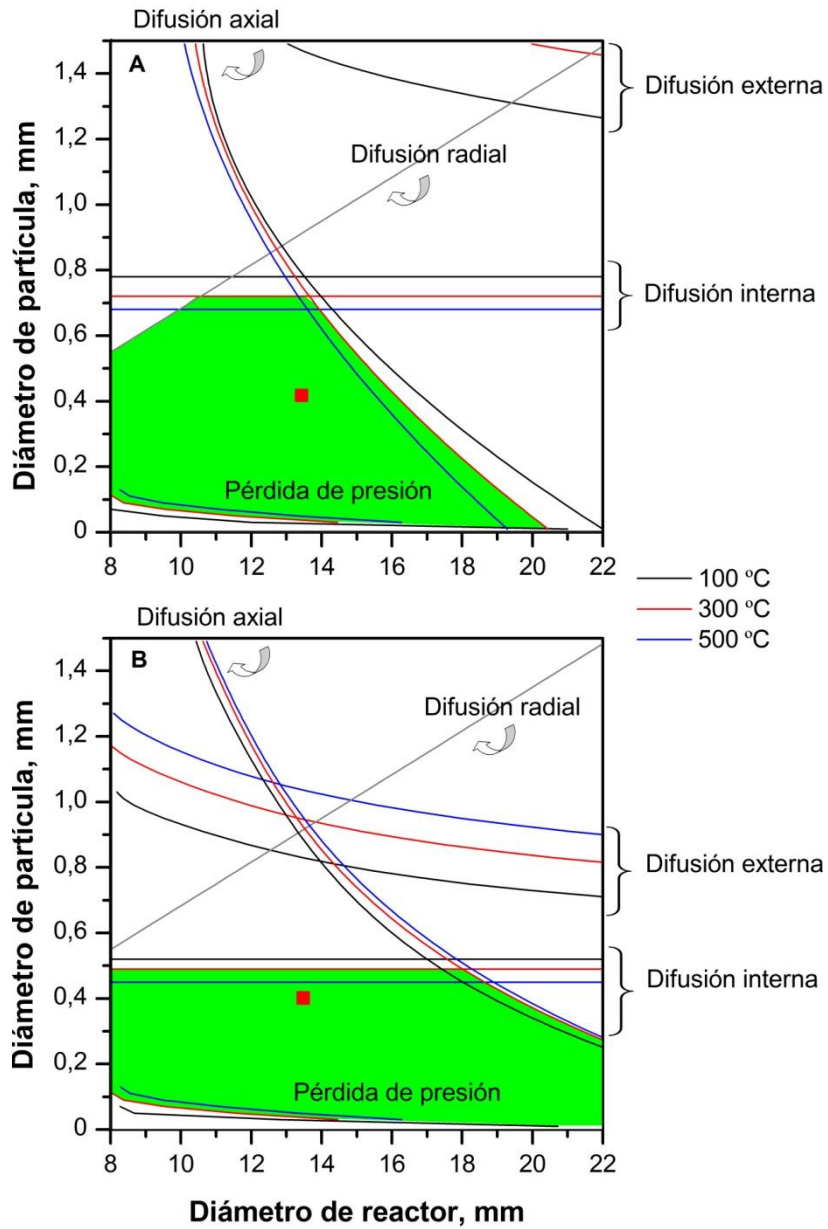


Figura 3.1: Dimensionamiento del lecho catalítico en base a los criterios fijados (Ec. 3.1-3.5) para la A) reducción de NO y B) oxidación de o-DCB.

coeficiente de transferencia de masa (kc) se ha calculado empíricamente, ya que no se dispone de datos experimentales para su corrección. Aun así, en la Figura 3.1 se comprueba que la resistencia a la difusión interna es significativamente más relevante que a la difusión externa.

La difusión interna es especialmente relevante en la oxidación de o-DCB. El tamaño molecular elevado del o-DCB hace que su coeficiente de difusión sea bajo, existiendo alta probabilidad de que los procesos físicos de transferencia de materia condicionen la velocidad de reacción observada. Por ello, el diámetro de partícula queda limitado en su rango superior por la condición de difusión interna en torno a 0,5 mm. En cambio, es la pérdida de carga la que condiciona el diámetro de partícula mínimo sobre 0,1 mm.

Por el contrario, un mayor coeficiente de difusión del NO limita el diámetro del reactor en un intervalo comprendido entre 14 y 20 mm, dependiendo del tamaño de partícula del catalizador seleccionado. Para un volumen definido, un incremento del diámetro del reactor supone un descenso de la longitud del lecho, y por consiguiente aumenta la probabilidad de que existan gradientes en el sentido longitudinal del lecho. El diámetro del reactor, también queda limitado en su rango inferior por la condición de pérdida de carga (8-16 mm).

La temperatura de operación también juega un papel importante, ya que las propiedades físico-químicas y difusionales del fluido cambian. La pérdida de carga se vuelve más limitante a alta temperatura debido a un incremento de la velocidad lineal. Los coeficientes de difusión, externa (kc) e interna (D_e), también aumentan con la temperatura, pero como la concentración disminuye, la Figura 3.1 revela que la difusión externa es más limitante a baja temperatura mientras que la interna a alta.

En la Figura 3.1 se indican los parámetros seleccionados mediante un cuadrado de color rojo dentro del área de color verde. Se ha construido un

reactor de 13,6 mm de diámetro interior y se ha escogido un tamaño de partícula de en torno a 0,3-0,5 mm. El caudal nominal fijado en $2 L_N/\text{min}$ supone una carga de catalizador muy elevada de 3 g. Estudios preliminares han mostrado conversión casi máxima de NO y o-DCB en un rango de temperatura típico de 150-300 °C, por lo que se ha optado por establecer como parámetro nominal 1,5 g de masa de catalizador diluido en cuarzo hasta 3 ml de volumen. Este hecho implica el incremento de la velocidad de reacción, y por consiguiente aumenta la probabilidad de que exista limitación de transferencia de masa interna, condición más limitante en base a la Figura 3.1. Por tanto, en el siguiente Apartado 3.1.3 se comprueba experimentalmente la ausencia de controles difusionales.

A continuación se describe detalladamente la metodología empleada para la estimación de los parámetros utilizados en las ecuaciones (3.1)-(3.5) y mostrados en la Tabla 3.3.

Condiciones de flujo pistón

Un reactor tubular de flujo pistón se caracteriza porque el flujo de fluido a través del lecho es ordenado, sin que ningún elemento del fluido sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento. Es decir, no existe gradiente radial ni axial. El cumplimiento de las ecuaciones (3.1) y (3.2) asegura la ausencia de dichos gradientes, respectivamente [110].

El cálculo de la condición radial (Ec. 3.1), únicamente requiere la división de las dos variables de estudio (D y dp) y no depende de la temperatura de trabajo. Sin embargo, para la condición axial (Ec. 3.2) se debe calcular el número adimensional de Bodenstein (Ec. 3.6), para lo cual previamente se debe estimar el coeficiente de difusión axial (Ec. 3.7).

$$(3.6)$$

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (3.7)$$

El coeficiente de difusión axial viene definido mediante la ecuación de Wakao (Ec. 3.7) [111]. En aquellos casos donde el número de Reynolds de partícula es superior a 5 el valor de la constante m es 0,5, en cambio, es cero en caso contrario. Al tratarse de mezcla de gas multicomponente, hay que considerar la difusividad de los reactivos en la mezcla gaseosa (Ec. 3.8) [115] y para ello, previamente, se han de estimar los coeficientes de difusión binarias mediante la teoría de Fuller-Schettler-Giddings (Ec. 3.9) [116].

$$\text{-----} \quad (3.8)$$

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{-----} \quad (3.9)$$

La difusividad axial también depende de la tortuosidad del lecho, la cual se estima mediante la correlación propuesta por Puncochar y Drahos (Ec. 3.10) [117].

$$\text{==} \quad (3.10)$$

La porosidad de lecho (Ec. 3.11) se estima partiendo de la densidad de lecho (ρ_L) medida experimente e información del fabricante (ρ_a) [118].

$$\text{---} \quad (3.11)$$

En las condiciones de diseño establecidas, se obtiene una relación D/dp de 34, notable superior a la condición límite de 10. La condición axial (L/dp)

resulta en una relación de 51,6, también superior al valor estimado de 31,5 para el NO y 25 para el o-DCB a 300 °C y suponiendo una conversión del 95%.

Pérdida de carga

La pérdida de carga en el lecho debe ser despreciable, para evitar su efecto a medida que la reacción transcurre en la dirección axial. Mediante la ecuación de Ergun se calcula la pérdida de presión por unidad de longitud [112] de la cual deriva la ecuación (3.3), donde se ha fijado que la pérdida de presión debe ser inferior al 5%. Esta ecuación es válida para flujos laminares, de transición y turbulentos, siendo la primera parte del sumatorio la pérdida de carga en régimen totalmente laminar ($Re_p < 10$), mientras que la segunda parte en turbulento ($Re_p > 2000$). Las diferentes relaciones D y dp derivan en un flujo a través del lecho catalítico en régimen de transición por lo que se ha utilizado la ecuación de Ergun al completo.

Las propiedades físico-químicas de la mezcla gaseosa se han calculado a cada temperatura de estudio. La densidad se ha estimado asumiendo un flujo de gas de argón puro (> 79%) con comportamiento de gas ideal, mientras que se han utilizado valores de viscosidad publicados en la literatura científica [119]. La porosidad de lecho se estima mediante la ecuación (3.11).

El diámetro de partícula y reactor seleccionados, a 300 °C de temperatura suponen una pérdida de carga de 82 Pa, lo que equivale una pérdida porcentual inferior al 0,1%, asumiendo que el reactor operará a presión atmosférica.

Difusión externa

La difusión de los reactivos desde la fase gas a la superficie del catalizador es despreciable cuando se cumple el criterio propuesto por Mears (Ec. 3.4) [113]. El cumplimiento de dicho criterio asume que no existe gradiente de concentración de los reactivos entre el seno del fluido y la

superficie del catalizador, siendo despreciable la resistencia a la transferencia de materia que pone la película alrededor de la partícula. Esta ecuación se obtiene aplicando el balance de materia en estado estacionario alrededor de una partícula de catalizador, y asumiendo que la velocidad de transferencia de masa es igual a la velocidad de reacción química.

Con objeto de evaluar las condiciones experimentales límites se ha realizado el diseño suponiendo que la velocidad de reacción observada () es igual a la máxima velocidad de reacción química posible, definida como la velocidad de reacción a tiempo cero, es decir a la entrada del lecho catalítico (Ec. 3.12). Así, el cumplimiento de los criterios asegura, con una ventana de operación amplia, la ausencia de la transferencia de masa. Esta amplia ventana, también amortigua los posibles errores realizados en la estimación de propiedades físico-químicas y en la utilización de correlaciones empíricas.

$$\text{-----} \tag{3.12}$$

La constante de transferencia masa (kc) se estima mediante la correlación de Ranz-Marshall (Ec. 3.13) [120].

$$\tag{3.13}$$

siendo,

$$\text{-----} \tag{3.14}$$

$$\text{-----} \tag{3.15}$$

(3.16)

El cálculo de los números adimensionales de Sherwood (Ec. 3.14), Reynolds (Ec. 3.15) y Schmidt (Ec. 3.16), implica la estimación de propiedades físico-químicas () de la mezcla gaseosa a la temperatura de trabajo y en este caso también han sido estimadas suponiendo que el gas está constituido únicamente por argón (> 79%) y que se comporta como un gas ideal. Al tratarse de mezcla de gas multicomponente, se ha considerado la difusión del reactivo en la mezcla gaseosa (Ec. 3.8).

Como queda reflejado en la Tabla 3.3, las condiciones de diseño dan lugar a un valor de la condición de Mears de 0,012 y 0,033 para NO y o-DCB, respectivamente (300 °C), un orden de magnitud inferior al límite establecido (0,15).

Difusión interna

La difusión interna del reactivo se considera despreciable cuando se cumple el criterio de Weisz-Prater (Ec. 3.5) [114]. Este criterio asume que la velocidad de transferencia de los reactivos dentro de los poros es mayor que la velocidad de reacción química. Análogamente a la difusión externa, la correlación se obtiene igualando las velocidades de transferencia de materia y reacción química, asumiendo que la difusión externa es totalmente despreciable, y por consiguiente la concentración del compuesto en la superficie es igual que en el gas ($C_{As} = C_{Ab}$).

Para el cálculo de la difusividad efectiva (Ec. 3.17), además de la difusividad del compuesto en mezcla multicomponente (Ec. 3.8), ha de considerarse la difusión dentro de los poros, es decir, la difusión de Knudsen (Ec. 3.18) [120]. Experimentalmente se ha comprobado que la complejidad de la mezcla multicomponente conlleva un error muy elevado en la estimación de la difusividad efectiva por lo que los valores estimados ($6,2 \cdot 10^{-7}$ y

2,7 10⁻⁷ m²/s para NO y o-DCB, respectivamente) se han corregido con los valores obtenidos experimentalmente (5,9 10⁻⁶ y 2,4 10⁻⁶ m²/s) en el Apartado 3.1.3.

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \quad (3.17)$$

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \quad (3.18)$$

La densidad real del catalizador (Ec. 3.19) se ha estimado partiendo del volumen de poros medido por adsorción de N₂ y de la densidad real del soporte, mientras que la porosidad de la partícula se calcula a partir del volumen de poros (Ec. 3.20). La tortuosidad de partícula se estima como la inversa de la porosidad (Ec. 3.21).

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \quad (3.19)$$

$$\text{---} \quad (3.20)$$

$$\text{---} \quad (3.21)$$

Las variables de operación definidas aseguran la ausencia de control de la difusión de los reactivos dentro de las partículas de catalizador, obteniendo valores del criterio de Weisz-Prater de 0,33 y 0,79 para NO y o-DCB, respectivamente, a la temperatura de 300 °C.

Transferencia de calor

Para el dimensionamiento del lecho catalítico, únicamente se han considerado los fenómenos de transferencia de masa, ya que en base a

cálculos preliminares no existe gradiente de temperatura ni dentro de una partícula ni entre la superficie de la partícula catalítica y el seno del fluido. Para dichos cálculos se ha considerado que el calor de reacción es igual al calor generado por la combustión total de 100 ppm de o-DCB, ya que la reacción de oxidación es significativamente más exotérmica (-2448 kJ/mol_{o-DCB}) que la reacción SCR (-407 kJ/mol_{NO}). Así, el flujo de calor generado por la reacción química en una partícula esférica es (Ec. 3.22):

$$\text{—————} \tag{3.22}$$

El gradiente de temperatura en una partícula de catalizador se ha estimado suponiendo el caso extremo de que la reacción química tiene lugar en el centro de una partícula y que se transmite por conducción hasta la superficie de la misma (Ec. 3.23). Se ha supuesto una partícula no porosa de TiO₂ puro K=22,5 W/(m K)) de 0,4 mm de diámetro y máxima velocidad química observable (Ec. 3.12), obteniendo un gradiente de temperatura insignificante de 10⁻³ °C [121].

$$\tag{3.23}$$

Por el contrario, la resistencia a la transferencia de calor entre el sólido y el fluido ocurre en la película alrededor de la partícula, donde el calor se transmite por convección. Por tanto, en este caso se ha realizado el balance de calor asumiendo que todo el calor generado en una partícula se transmite desde su área externa (a_m) al seno del fluido (Ec. 3.24):

$$\tag{3.24}$$

El coeficiente de transmisión de calor por convección (h) se estima a través del número adimensional de Nusselt (Ec. 3.25), recomendado por Whitaker (Ec. 3.26) para partículas esféricas isotermas en convección forzada [120].

$$\text{---} \tag{3.25}$$

$$\text{---} \tag{3.26}$$

siendo,

$$\text{---} \tag{3.27}$$

$$\text{---} \tag{3.28}$$

Asumiendo que el gas está únicamente constituido por argón ($C_p = 519,38 \text{ J}/(\text{kg K})$ y $K = 0,018 \text{ (W}/(\text{m K}))$) y que la variación de temperatura no tiene un efecto significativo en la viscosidad (), mediante la ecuación (3.24) se obtiene que el gradiente de temperatura en el exterior de la partícula es inferior a $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$, y por consiguiente despreciable.

3.1.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA AUSENCIA DE CONTROLES DIFUSIONALES

Para el estudio de la reactividad de los catalizadores es vital que las reacciones se lleven a cabo en unas condiciones en las que la etapa de la reacción química sea la etapa más lenta de todo el proceso físico-químico para que así, la velocidad de reacción observada sea igual a la velocidad intrínseca sobre el catalizador. Para ello, a pesar de que el diseño del reactor se ha realizado en base al cumplimiento de los criterios de Mears (Ec. 3.4) y Weisz-Prater (Ec. 3.5) se han realizado una serie de reacciones con objeto de asegurar dichas condiciones experimentalmente, ya que el cálculo teórico se basa en correlaciones empíricas que en ocasiones se encuentran lejos de los resultados reales.

La transferencia de masa externa ocurre entre el fluido y la superficie del catalizador y es proporcional al gradiente de concentración y al coeficiente de transferencia de masa, el cual es principalmente función de la velocidad lineal ($kc \propto u^{0,5}/dp^{0,5}$) del flujo de gas [122]. Así, el efecto de esta etapa en el proceso global será insignificante cuando la velocidad lineal de los reactivos sea lo suficientemente alta como para que no exista gradiente de concentración entre el seno del flujo y la superficie del catalizador. Por ello, se han realizado reacciones variando la velocidad lineal del gas y manteniendo constante la concentración y velocidad espacial de los reactivos (W/F_{A0}). En la Tabla 3.4 se reúnen las condiciones de operación establecidas.

Tabla 3.4: Condiciones de reacción para el estudio experimental de la difusión externa e interna.

Parámetro	Unidad	Valor				
Q	L _N /min	1,5	2,5	2	2	2
$u_{200\text{ }^\circ\text{C}}$	m/s	0,20	0,33	0,27	0,27	0,27
$u_{250\text{ }^\circ\text{C}}$	m/s	0,22	0,36	0,29	0,29	0,29
dp	mm	0,16-0,25	0,16-0,25	0,16-0,25	0,3-0,5	0,5-0,8
W	g	0,375	0,625	0,5	0,5	0,5
$W/F_{0,NO}$	g h/mol	311	311	311	311	311
$W/F_{0,o-DCB}$	g h/mol	933	933	933	933	933

La difusión interna es la que ocurre dentro de los poros del catalizador, entre la superficie de la partícula y el centro activo de la reacción. Los poros de las partículas no son rectos ni cilíndricos, por lo que la difusión de los reactivos dentro de los mismos está altamente condicionada por su morfología. Análogamente a la difusión externa, se han realizado reacciones variando el tamaño de partícula del catalizador en las condiciones detalladas en la Tabla 3.4.

Cabe destacar que el estudio se ha realizado a mayor velocidad espacial que el estándar o nominal fijado en la sección anterior, con el fin de aumentar

la velocidad de la reacción química, y por consiguiente también la probabilidad de limitaciones difusionales ($933 \text{ g h/mol}_{\text{NO}}$ y $2000 \text{ g h/mol}_{\text{o-DCB}}$). Por tanto, se establecerá una velocidad de reacción mínima que asegure condiciones de cinética intrínseca.

Como muestra la Figura 3.2-A no se observan cambios en la conversión de NO ni de o-DCB al variar el caudal total desde 1,5 a 2,5 L_N/min . Por tanto, se afirma la ausencia de control de transferencia de masa externa hasta valores de velocidad espacial de 311 y 933 g h/mol para NO y o-DCB, respectivamente.

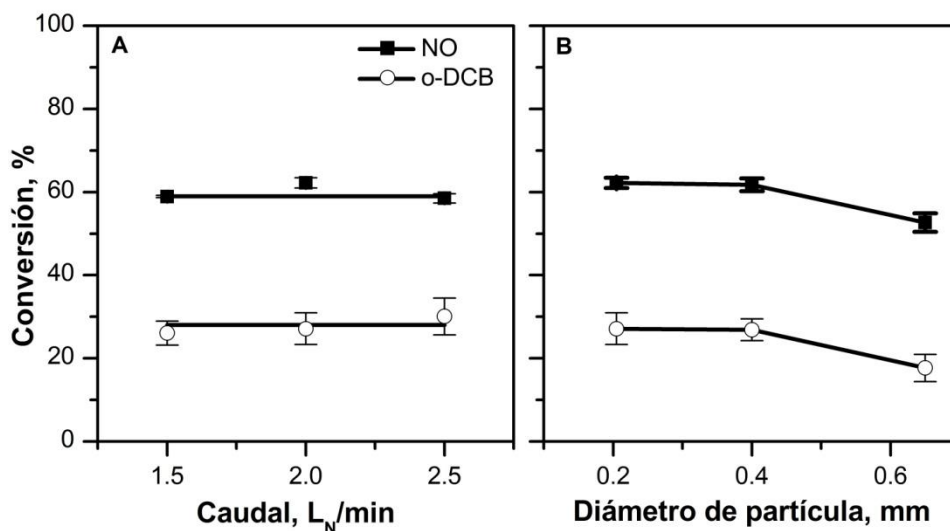


Figura 3.2: Conversión de NO (200°C) y o-DCB (250°C) a A) diferente caudal y B) diferente tamaño de partícula con el catalizador de referencia VO_x/TiO_2 y condiciones de la Tabla 3.4.

Por el contrario, cambios en el diámetro de partícula conllevan variaciones tanto en la conversión de NO como de o-DCB (Figura 3.2-B). La conversión obtenida en ambas reacciones con las partículas de menor tamaño ($\sim 0,2$ y $0,4 \text{ mm}$) es la misma, mientras que las partículas de mayor tamaño conllevan una disminución notable de la conversión, poniendo en evidencia la

existencia de limitaciones de transferencia de masa en el interior de los poros. El carácter más restrictivo del diámetro de partícula ha sido previamente observado en la Sección 3.1.2. Por tanto, con el fin de trabajar en condiciones de cinética intrínseca, el tamaño de partícula deberá ser menor o igual a 0,3-0,5 mm, siempre y cuando las velocidades espaciales de NO y o-DCB sean superiores a 311 y 933 g h/mol, respectivamente.

La relación entre las conversiones en presencia y ausencia de control difusional interno, permite calcular el factor de eficiencia (η) de cada reacción, definido como la relación entre la velocidad observada y la velocidad de la reacción química. Mediante el factor de eficiencia es posible calcular el módulo de Thiele (Φ) a partir de la ecuación (3.29), asumiendo que las reacciones son de primer orden y las partículas perfectamente esféricas [122].

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[1 + \frac{\Phi^2}{3} \right]^{-1/2} \quad (3.29)$$

Estimando las velocidades de reacción, considerando el reactor en operación diferencial, se han calculado los coeficientes de difusividad efectivos a partir de la ecuación (3.30). Los resultados experimentales son significativamente superiores a los estimados mediante la metodología propuesta (Ec. 3.17) en el Apartado 3.1.2. Los coeficientes de difusión calculados son $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para NO y $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para o-DCB, mientras que los estimados en base a correlaciones empíricas son $6,2 \cdot 10^{-7}$ y $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. El error encontrado en ambos casos, es aproximadamente de un orden de magnitud y puesto que se ha considerado más fiable el cálculo basado en los datos experimentales, se han corregido los cálculos del dimensionamiento mostrados en la Sección 3.1.2.

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[1 + \frac{\Phi^2}{3} \right]^{-1/2} \quad (3.30)$$

3.2 CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

Al comienzo del capítulo se han enumerado los requisitos establecidos para el sistema experimental. Entre otros, el equipo debe operar de manera cuasi automática y bajo un control exhaustivo de las variables de operación, que a su vez queden registradas. Estos objetivos se consiguieron utilizando un PLC (*Programmable Logic Controller*) conectado a un ordenador con un software específico que permite controlar la apertura y cierre de todas las válvulas del proceso, el flujo de cada uno de los reactivos, la calefacción de las zonas calorifugadas, así como el registro de cada una de estas variables y de las medidas de concentración de los reactivos y productos a través de los diferentes equipos de análisis, que se detallan a continuación. Esta tarea se realizó con la colaboración de la empresa de diseño *PROYCON PIRINEO*.

El alto nivel de corrosión de los gases de combustión de una incineradora de RSU hace necesario el uso de un material altamente resistente. Además de NO y NH₃, la oxidación de o-DCB da lugar a la formación de HCl, compuesto altamente corrosivo, especialmente en presencia de pequeñas cantidades de H₂O. La forma más habitual de evitar problemas de corrosión es emplear materiales plásticos como el teflón. Sin embargo, este material presenta la propiedad particular de adsorber de manera significativa el o-DCB [123]. Por tanto, se ha optado por utilizar el acero inoxidable de alta gama, AISI 316, en todo el equipo experimental.

La Figura 3.3 es la interface o pantalla de control del software conectado al PLC, donde aparecen todos los elementos del sistema que pueden ser ejecutados de manera manual por el usuario o de manera automática mediante la secuencia diseñada, programando tiempos de retardo tal y como se detalla más adelante (Sección 3.2.1). Sin embargo, la Figura 3.4 muestra el diagrama de flujo del equipo experimental diseñado al completo y en el Anexo II (Figura A.1 y A.2) se adjuntan planos del sistema más detallados. Al final de apartado, en forma de resumen, también se muestra la Figura 3.6,

donde se simplifica todo el sistema experimental y se diferencian las tres partes fundamentales: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de análisis. A continuación se procede a la descripción detallada de cada una de ellas.

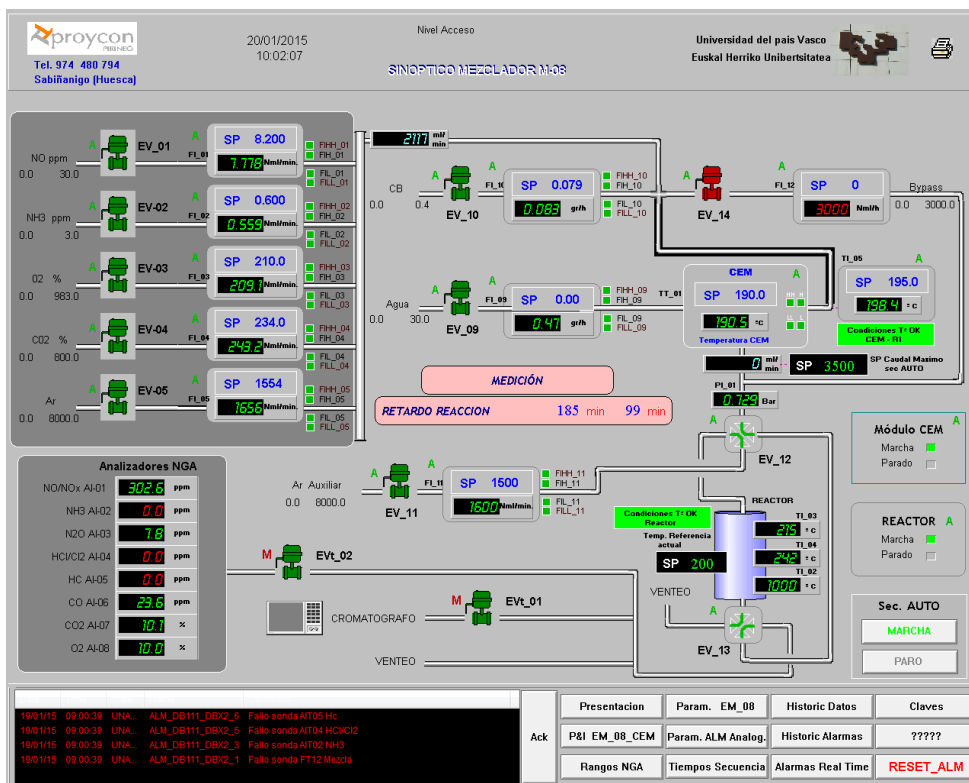


Figura 3.3: Interfaz gráfica del software de control del equipo experimental.

Sistema de alimentación

El sistema de alimentación se ha montado con el objetivo de generar un caudal de gas con la composición establecida en la Sección 3.1.1 (Tabla 3.1). La corriente se genera sintéticamente a partir de la mezcla de compuestos puros, con objeto de tener un buen control de la composición. Así, el sistema consta de cinco líneas por las que se alimentan los gases (Ar, O₂, CO₂, NO y NH₃) y dos

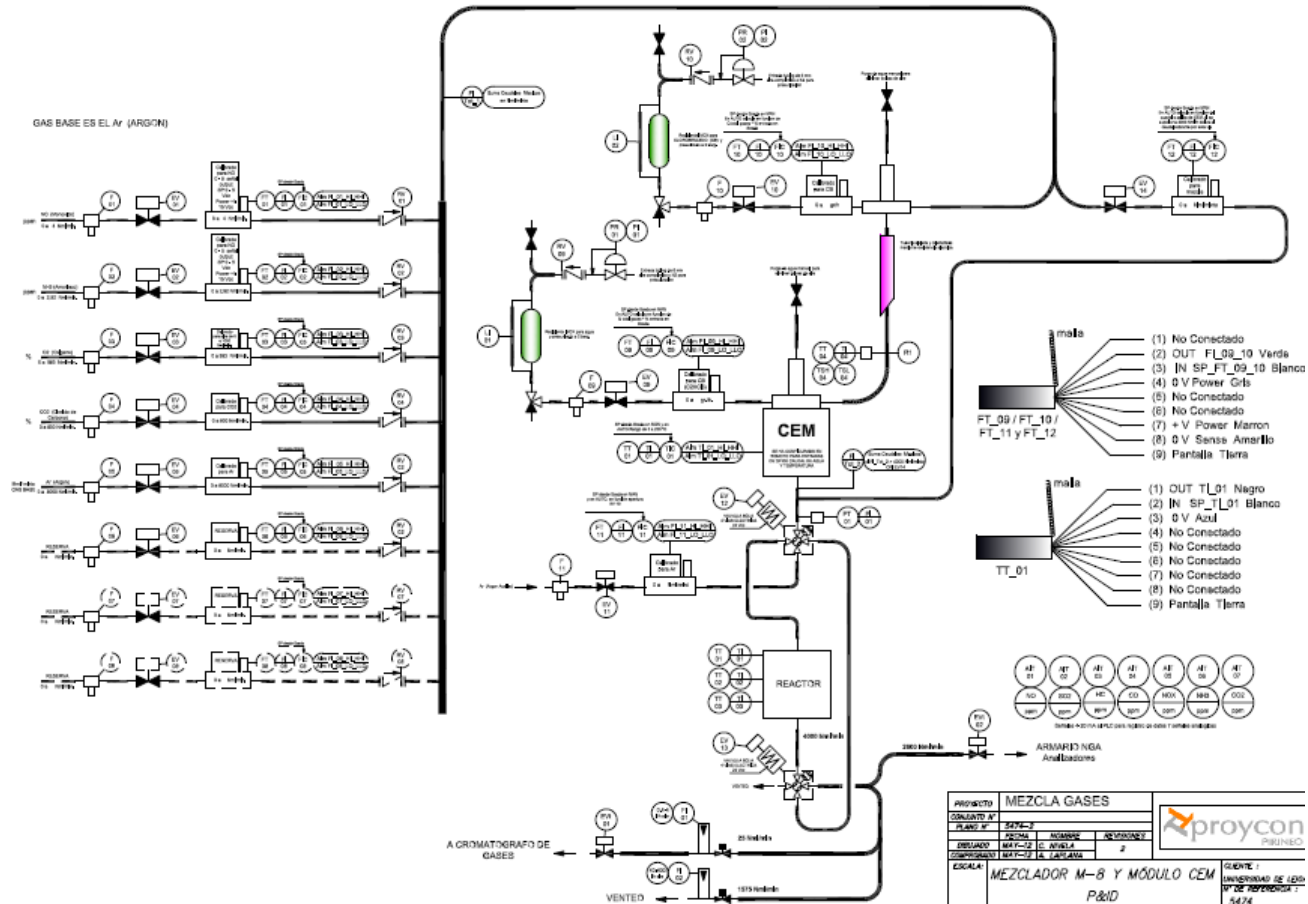


Figura 3.4: Diagrama de flujo del equipo experimental diseñado.

líneas de alimentación de líquidos (o-DCB y H₂O). A la entrada de cada una de estas líneas de gas se ha colocado un filtro (5-9 μm) para evitar la entrada de partículas. A continuación, una electroválvula eléctrica de dos vías que permite la entrada del gas al sistema. Luego, el controlador de flujo másico seguido de una válvula antirretorno que dirige el gas a un colector. Las líneas de alimentación de líquidos disponen de los mismos elementos, salvo la válvula antirretorno que es sustituida por una válvula de mezcla líquido-gas. En la Figura A.1 del en Anexo II se adjunta el plano del sistema de alimentación y en la siguiente Tabla 3.5 se detalla el modelo y rango de cada controlador de flujo másico, todos ellos suministrados por la casa Bronkhorst.

Tabla 3.5: Modelo e intervalo de operación de los controladores de flujo másico utilizados.

Compuesto	Modelo	Intervalo de operación
10% vol. NO/Ar	F-201CV-020-AAD-31-Z	0-30 ml _N /min
NH ₃	F-200CV-002-AAD-31-E	0-3 ml _N /min
O ₂	F-201C-FAC-20-V	0-1000 ml _N /min
CO ₂	F-201CV-1K0-AGD-33-Z	0-800 ml _N /min
Ar	F-201CV-5K0-AGD-33-V	0-8 L _N /min
o-DCB	L01-AGD-19-0-20S	0-0,4 g/h
H ₂ O	L13-AGD-11-K-10S	0-30 g/h
Ar_auxiliar	F-201CV-5K0-AGD-33-V	0-8 L _N /min
Bypass	F-201C-FA	0-0,3 L _N /min

Una vez mezclados los gases en el colector, se mezcla la corriente de o-DCB en su correspondiente válvula mezcladora. Para ayudar a la evaporación del o-DCB y para mejorar la homogeneidad de la mezcla líquido-gas, la línea de acero tras la válvula mezcladora de o-DCB está calentada mediante una resistencia eléctrica, asegurando una temperatura de sobrecalentamiento de 190 °C dentro de la tubería. Para su control y registro se ha insertado un termopar de tipo K en el interior del tubo. A continuación, y

en caso de realizar las reacciones en condiciones húmedas, el gas se mezclaría con la corriente de agua líquida en su correspondiente válvula mezcladora H₂O-gas, al que le sigue un módulo evaporador-mezclador controlador CEM (*Controlled Evaporator and Mixer*, W-102A-111-K) capaz de controlar la temperatura y de homogenizar la mezcla. Como sistema de seguridad para evitar condensaciones, se ha programado que las electroválvulas de paso de las corrientes líquidas, únicamente se abran si se han superado los límites de temperatura mínimos establecidos por el usuario. Además, todas las líneas de acero tras la salida del módulo CEM también se han calefactado mediante resistencias eléctricas y se dispone de cuatro termopares en distintos lugares del sistema experimental para la visualización de la temperatura dentro de las tuberías.

Una vez formada la corriente de alimentación, ésta pasa por un depósito cilíndrico de acero inoxidable de 25 L (Anexo II, Figura A.3) construido para amortiguar las oscilaciones de los controladores de flujo de los líquidos. El depósito no se muestra en la Figura 3.3, ya que su inserción en el sistema de alimentación ha sido posterior a la etapa de diseño y construcción del sistema experimental. Inmediatamente se constató que la concentración de NO se reducía en un 30% a su paso, por oxidación a NO₂ (probablemente debido a la composición del acero de menor calidad), lo cual ha obligado a realizar una pequeña modificación en el sistema descrito anteriormente. La corriente de NO gaseoso se mezcla directamente con la corriente de alimentación a la salida del depósito cilíndrico (Figura 3.6). Completada la mezcla de componentes, se mide la presión de la corriente de alimentación mediante un transductor de presión con una presión máxima de 4 bares.

El caudal total de trabajo puede variar desde 1,5 (límite inferior establecido por los sistemas de análisis) hasta 8 L_N/min (límite superior establecido por la suma de todos los controladores de flujo), y en cambio, la unidad CEM está dimensionada para tratar un máximo de 4 L_N/min. Por tanto, para aquellos casos en los que el caudal total de gas supere este valor, se ha

construido una línea de derivación o bypass (1^{er} bypass), por el que se desvía la diferencia. Los elementos (electroválvula y controlador de flujo másico) del 1^{er} bypass se activan con una señal de apertura del PLC cuando el caudal de trabajo supere la condición límite del CEM.

Paralelamente a la línea de alimentación de gases, se ha construido otra línea gaseosa de argón denominada *Ar_auxiliar*, para la limpieza de tuberías y secado del lecho catalítico. Esta línea también dispone sucesivamente de un filtro, una electroválvula eléctrica de dos vías, un controlador de flujo másico y una válvula antirretorno.

Las corrientes de alimentación y *Ar_auxiliar* confluyen en una válvula neumática de cuatro vías, que permite dirigir la corriente de alimentación al reactor catalítico y la línea de *Ar_auxiliar* al 2^o bypass (bypass del reactor catalítico), o viceversa. Asimismo, los gases de salida del reactor y la corriente del 2^o bypass confluyen en una segunda válvula de cuatro vías, que permite dirigir la corriente de salida del reactor catalítico a los sistemas de análisis y la corriente del 2^o bypass a venteo, o viceversa. La Figura 3.5 es un esquema ilustrativo de las dos válvulas de cuatro vías y las correspondientes líneas y correspondientes configuraciones.

Sistema de reacción

El sistema de reacción consiste en un tubo de cuarzo en forma de U (Anexo II, Figura A.4) que se sitúa en el centro de un horno cilíndrico convectivo. El diámetro interior del tubo de reacción ha quedado definido en la Sección 3.1.2 en 13,6 mm con el fin de asegurar condiciones fluidodinámicas adecuadas y ausencia de controles difusionales. Por otro lado, el diámetro externo del tubo es de 16 mm y la longitud de 620 mm. El lecho catalítico se sitúa sobre lana de cuarzo, colocada en una muesca a 15 mm de la parte inferior del tubo de cuarzo para asegurar ausencia de gradiente longitudinal de temperatura y tener mejor control de la misma.

La temperatura de reacción se mide a la entrada del lecho catalítico mediante un termopar tipo K conectado al mando de control del horno que se describe más adelante. El tubo de cuarzo, en una de sus ramas superiores (rama de entrada), dispone de una conexión en “T” pasante de acero inoxidable, que permite por una de sus bocas introducir y fijar el termopar con cono y contracono de teflón, y por la otra alimentar el gas de reacción (Anexo II, Figura A.5). La mezcla de gas descende por el tubo mientras se calienta hasta alcanzar el lecho catalítico, en cuya entrada se encuentra alojado el sensor del termopar. Los gases recorren el catalizador en dirección descendente y los productos gaseosos salen del lecho abandonando el tubo de cuarzo por la otra rama (rama de salida).

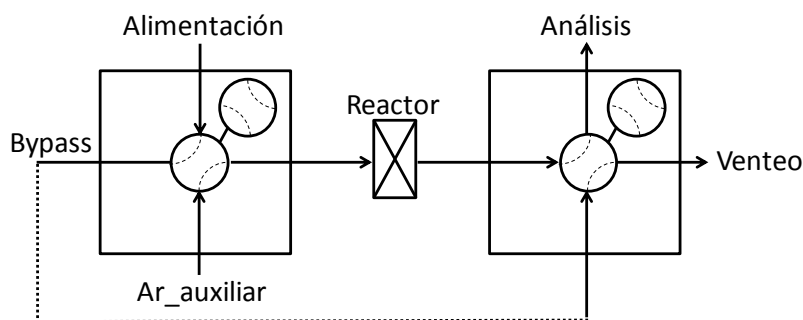


Figura 3.5: Esquema de posibles configuraciones de las válvulas de cuatro vías de antes y después del reactor catalítico.

El tubo de reacción se introduce en el horno por su parte superior, por un orificio abierto para tal fin, y con ayuda de un soporte se sostiene el cuerpo del tubo colgado en el interior del horno, salvo las bocas de entrada y salida. Este soporte actúa a su vez como cierre del orificio del horno. Las resistencias de calefacción de 1000 W de potencia se alojan en el espacio anular del horno, y permiten alcanzar 800 °C en el interior del reactor. Tal y como muestra la Figura A.6 del Anexo II, el horno en la parte inferior dispone de un ventilador que produce un movimiento turbulento de la masa de aire del interior con el fin de homogeneizar la temperatura y calentar el reactor homogéneamente en

todas sus partes. Un cilindro de material refractario también se interpone entre las resistencias y el centro del horno, para evitar que el reactor de cuarzo reciba calor por radiación. Unas aperturas en la parte superior de este cilindro sirven a su vez para canalizar la circulación del aire desde la zona anular a la zona interior del horno, y viceversa.

El horno dispone de un cuadro de mando en el que se integran indicadores de tres temperaturas y un controlador PID de temperatura programable (ASCO X5) que permite realizar rampas de temperatura y controlar la máxima potencia de calefacción en cada programa. El primer termopar está colocado en el interior del horno, el segundo se introduce por la parte superior del tubo de reacción y se aloja justo a la entrada del reactor catalítico y se dispone de un tercero, el cual en ocasiones ha sido colocado a la salida del lecho catalítico para corroborar la ausencia de gradientes de temperatura en el lecho catalítico. Sin embargo, se ha descartado su uso de manera continuada, ya que es preferible evitar caminos preferenciales dentro del lecho catalítico. El controlador PID controla la temperatura del segundo termopar (entrada del lecho).

Sistema de análisis

El sistema de análisis está constituido por diferentes analizadores que permiten la cuantificación de los reactivos antes y después de la reacción, así como el seguimiento de algunos de los subproductos de las reacciones.

La concentración de o-DCB y otros subproductos orgánicos clorados se mide mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC-MS, *Gas Chromatography Mass Selective detector*, Agilent Technologies 7890-5975C). La concentración de los gases ligeros NO, N₂O, O₂, CO y CO₂ se mide mediante un sistema de análisis de la Casa Fisher-Rosemount montado en un armario NGA 2000 que lleva integrados varios analizadores en paralelo. Un módulo MLT, que a su vez lleva integrado un

detector infrarrojo no disperso (NDIR, *Non Dispersive Infrared Detector*) para la medición de CO, CO₂ y N₂O y un detector paramagnético para el análisis de O₂. El otro módulo es un analizador de quimiluminiscencia (CLD, *Chemiluminescence Detector*) para la medición de NO. Los analizadores integrados en el armario NGA 2000 requieren de calibraciones frecuentes (< 1 día), por lo que se dispone de botellas cilíndricas de calibración con la composición que se detalla en la Tabla 3.6. En la Tabla también se indica la desviación estándar (SD) obtenida tras una hora de análisis en estado estacionario, el cual es alcanzado con un retardo de cinco segundos. Los detalles de cada analizador y las bases de su funcionamiento se describen más adelante.

Tabla 3.6: Composición de las botellas de calibrado de los analizadores.

Compuesto	Unidad	Concentración	SD
NO	ppm	1008	3,45
O ₂	%	2,0	0
CO ₂	%/ppm	9,97/ 995	0/8,1
CO	ppm	1003	0,95
N ₂ O	ppm	203,5	0,55

La cuantificación de NH₃ se ha llevado a cabo por valoración de NH₄HBO₃. Puesto que este método se basa en el cambio del pH, el análisis se debe realizar en ausencia de CO₂ por lo que no es posible realizar el seguimiento de NH₃ durante la reacción, ya que los gases de incineración de RSU constan de aproximadamente 10% de CO₂ (Tabla 3.1), además de formarse CO₂ como producto de reacción de la oxidación de PCDD/Fs. Por tanto, el NH₃ únicamente ha sido cuantificado en la alimentación para confirmar su concentración. Para la medida se hace pasar el flujo de gas en ausencia de CO₂ por un burbujímetro con 100 ml de HBO₃ (0,05 M), durante 15 minutos donde el NH₃ se adsorbe para formar NH₄HBO₃. Posteriormente, el

NH_4HBO_3 formado es valorado con HCl (0,1 M) utilizando rojo de fenol como indicador.

La distribución del flujo de gas de la salida del reactor o de su correspondiente bypass (2° bypass) a los sucesivos analizadores se realiza mediante dos rotámetros, colocados a la entrada del cromatógrafo y del armario NGA que posee el resto de los detectores (Anexo II, Figura A.2). El caudal requerido por el cromatógrafo es en torno a 20 ml/min, mientras que al armario se alimentan 1,8 L/min, de los cuales 0,8 L/min se derivan al módulo MLT y 1 L/min al módulo CLD. Como se muestra en la Figura 3.6, se dispone de una tercera línea de venteo por la cual se deriva el caudal de gas sobrante. Cabe mencionar que previo a los rotámetros se ha colocado un filtro de partículas (20-30 μm) y el armario NGA lleva incorporados otros dos filtros adicionales de teflón en serie, con tamaños de poro de 0,4 y 0,2 μm . Además, el armario también dispone de una unidad de absorción de ácidos consistente en un tubo de cristal relleno de una malla de bronce y virutas de cinc para no dañar los sucesivos detectores.

En la Figura 3.6 se resume el sistema experimental montado al completo, sin los correspondientes lazos de control. Asimismo, a continuación se detallan las características de los diferentes analizadores empleados.

- ***Cromatógrafo de gases mediante detector de masas selectivo***

La cromatografía se ha empleado para la cuantificación de o-DCB y diferentes subproductos de reacción. Esta técnica analítica permite separar los componentes de una mezcla según las diferentes velocidades con que se desplazan a través de una fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil. En base a las características de la molécula de o-DCB y los posibles subproductos de la oxidación, se ha seleccionado una fase estacionaria o columna tipo HP-VOC. Es una columna muy versátil, adecuada para la

separación de compuestos volátiles debido principalmente a su naturaleza altamente no polar.

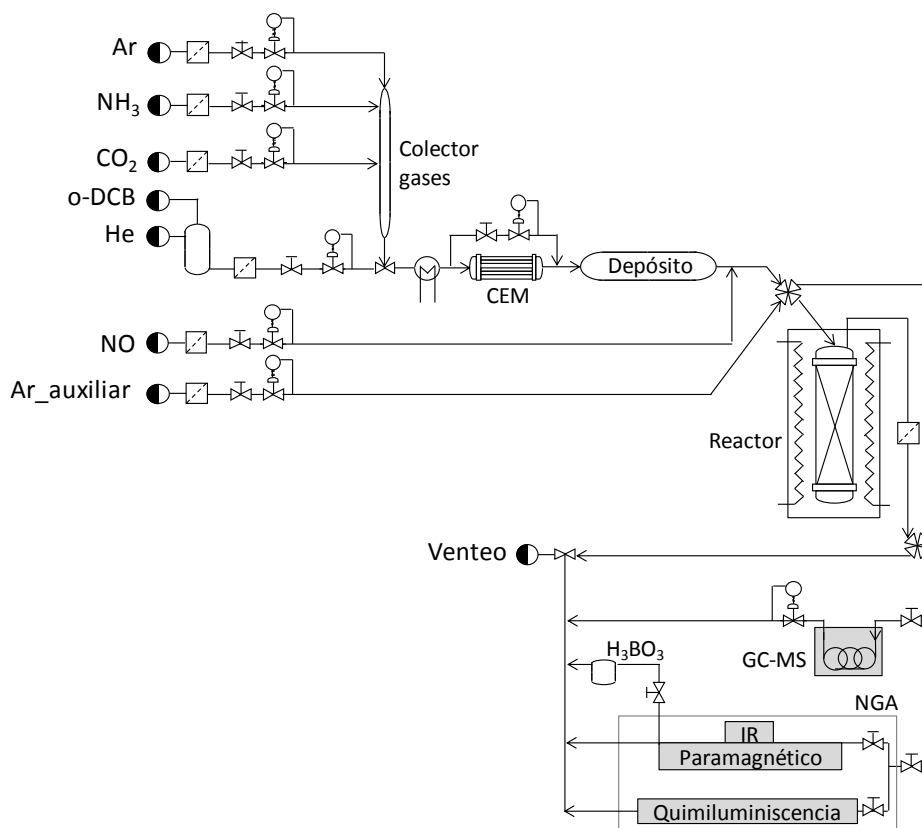


Figura 3.6: Diagrama de flujo simplificado del equipo experimental completo.

Como gas portador o fase móvil se ha empleado el helio, donde se inyecta la muestra a través de un *loop* de 0,25 ml de volumen conectado a una válvula de seis vías. Al inicio de cada análisis la válvula cambia de posición automáticamente, de forma que la muestra presente en el *loop* es arrastrado por el gas portador hacia la columna. Aunque el volumen inyectado sea siempre constante es imprescindible que la presión también lo sea, ya que para una cuantificación correcta es necesario inyectar el mismo número de

moles en todos los análisis. Así, con objeto de controlar con precisión la presión en el inyector, se ha colocado un controlador de presión que mantiene siempre la presión a 1,4 bares a la salida del GC-MS (Bronkhorst, P-502C-6K0AvAGD-11-K).

Tras la columna se encuentra el detector, el cual es un espectrómetro de masas selectivo. El detector consta de una cámara de ionización, desde donde se extraen los iones por medio de una serie de electrodos, que a su vez enfocan y aceleran el haz iónico dirigiéndolo al espacio entre cuatro barras metálicas que conforman el cuadrupolo. Estas barras generan un campo eléctrico por aplicación de corriente directa y alterna y esto hace que los iones de diferentes masas (m/z) se separen. Debido a que cada ion posee la frecuencia propia dependiente de su masa, solo aquellos iones cuya frecuencia es resonante (coincidente) con la del cuadrupolo lo atravesaran sin sucumbir por choques con las barras metálicas. Al salir del analizador, la corriente eléctrica (corriente iónica parcial) de estos iones se mide en un electromultiplicador.

El detector puede funcionar, según el modo de adquisición de corriente iónica como un detector universal (modo full SCAN) o un detector selectivo (modo SIM). En la práctica se ha optado por trabajar en modo SCAN y SIM simultáneamente. La primera de las opciones se ha utilizado para identificar y confirmar la existencia de diferentes compuestos, ya que hace un barrido completo y registra espectros de masas de cada uno de los analitos que emergen de la columna cromatográfica. Por el contrario, el modo SIM se ha utilizado para cuantificar, ya que solo deja pasar un ion o varios iones seleccionados (usualmente, 2-3), típicos o característicos del analito deseado. Debido a que cada ion seleccionado se mide más prolongadamente, se reduce el ruido y se bajan los niveles de detección por un factor de 10-100 respecto al modo SCAN.

En la Tabla 3.7 se detallan las condiciones de análisis fijadas con el fin de obtener un cromatograma que proporcione la mayor información posible y a su vez una respuesta rápida para poder seguir la reacción con la mayor precisión posible. Asimismo, a modo de ejemplo, en la Figura 3.7 se muestran tres cromatogramas obtenidos en modo SIM de tres mezclas de gases diferentes, la primera corresponde a una corriente de alimentación, mientras que la segunda y tercera son cromatogramas de reacción.

Tabla 3.7: Descripción del método cromatográfico.

Parámetro	Valor
Columna	HP-VOC, 30 m x 250 µm x 0,2 µm
Gas portador	He
Volumen inyectado	0,25 ml
Temperatura inyector	150 °C
Relación split	1/30
Flujo en columna	1 ml/min
Presión en columna	8,2317 psi
Horno	60 °C (2 min), 20 °C/min hasta 120 °C, 40 °C/min hasta 200 °C, 200 °C (0,5 min)
<i><u>Detector</u></i>	
Temperatura de línea de transferencia	280 °C
Temperatura de fuente iónica	230 °C
Temperatura de cuadrupolo	150 °C
Tiempo de retardo	2 min
Factor de ganancia	1
Intervalo de masas SCAN	40-200
Scan/min	7,96
SIM masa	146
SIM masa	148

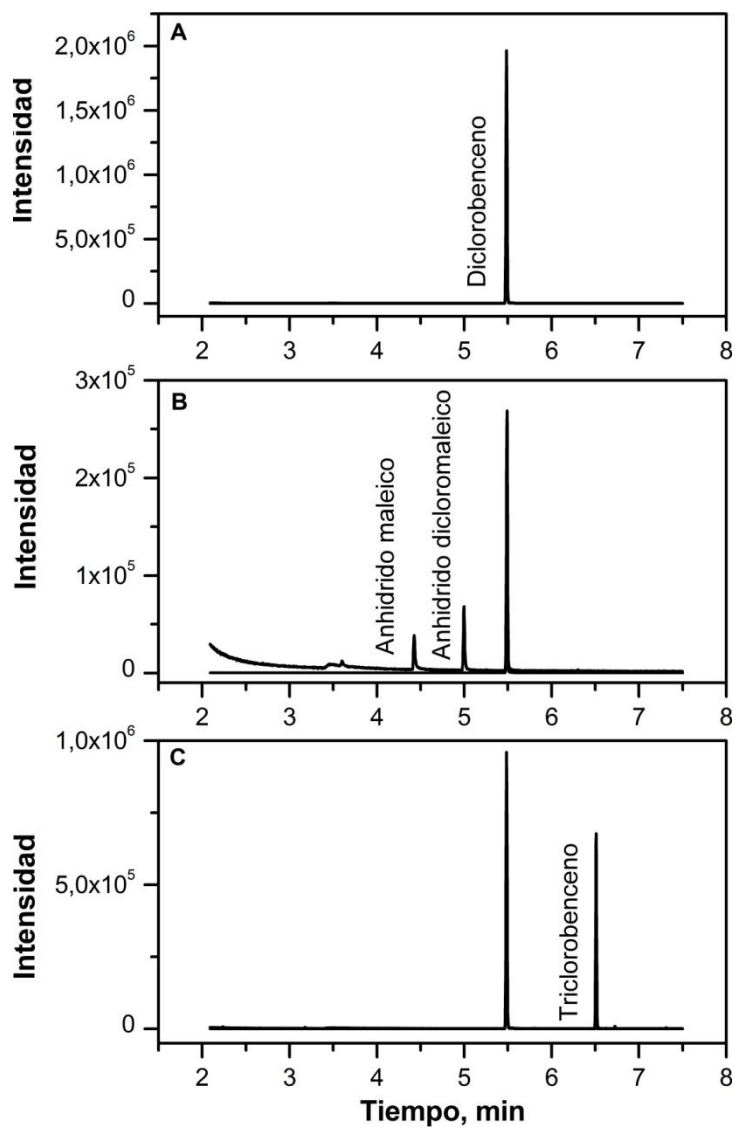


Figura 3.7: Cromatogramas en modo SIM A) de la alimentación y B) y C) de los productos de reacción con diferentes catalizadores.

La cuantificación de los cromatogramas se ha realizado mediante calibración con patrones primarios en forma líquida, variando el volumen de

inyección y la relación del *split* con objeto de variar la cantidad de analito inyectada a la columna cromatográfica. La cantidad de analito analizada viene dada por la multiplicación de la concentración del patrón líquido y el volumen de inyección empleado. La relación entre el área del pico cromatográfico obtenido en modo SIM y la masa analizada permite calcular la concentración del analito en la fase gas (en ppm) mediante la ecuación (3.31):

$$\text{-----} \text{-----} \tag{3.31}$$

siendo, A el área del pico cromatográfico, ρ la densidad del analito en las condiciones del inyector (150 °C and 1,4 atm), R_{split} la relación de split seccionado y V_{loop} el volumen del *loop*.

En la Figura 3.8 se muestra la curva de calibración obtenida para el caso de o-DCB y de la misma manera se han estimado las concentraciones de los subproductos de reacción (anhídrido maléico, anhídrido dicloromalico y triclorobenceno).

- **Detector infrarrojo no disperso**

El NDIR se ha empleado para la cuantificación de CO, CO₂ y N₂O. Este método de medida se basa en la proporcionalidad que existe entre la concentración del componente a medir y la intensidad de la adsorción de la radiación infrarroja a su número de onda característico.

Los componentes principales de un sensor NDIR son una fuente de infrarrojos (lámpara), una cámara para la muestra o tubo de luz, un filtro de longitud de onda, y el detector de infrarrojos. El gas de mezcla se bombea (o difunde) a la cámara de muestra y la luz infrarroja se dirige cruzándola hacia el detector. El detector tiene un filtro óptico frente a él que elimina toda la luz salvo la longitud de onda correspondiente a la molécula seleccionada.

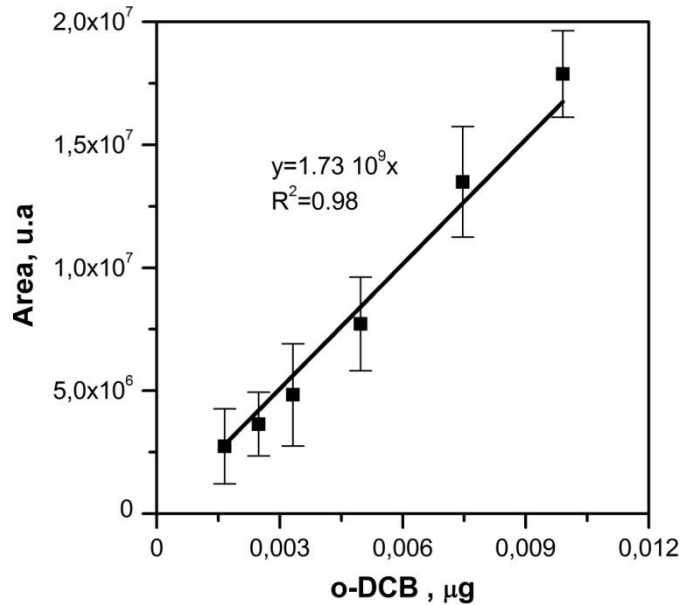


Figura 3.8: Calibración de o-DCB por GC-MS variando el volumen de inyección entre 0,1-0,3 µL y la relación de split entre 100-300 con un patrón de 5000 µg/ml de o-DCB en metanol.

- **Detector paramagnético**

El fundamento del analizador paramagnético para la medida de O₂ es la determinación de la susceptibilidad magnética. A diferencia del resto de los gases, el O₂ es fuertemente atraído por campos magnéticos potentes por lo que se crea un campo magnético concentrado con el fin de atraerlo.

Para ello, el equipo dispone de dos esferas de cristal rellenas de N₂ soportadas en un soporte giratorio dentro del campo magnético, entre las cuales hay un espejo. El O₂ atraído por el campo magnético desplaza las esferas rellenas de N₂ haciendo que el soporte gire. La luz incide en el espejo y se redirecciona a un par de células fotoeléctricas que detectan el movimiento originado por el O₂ y generan una señal. La señal generada se dirige a un sistema de realimentación, que a su vez envía una corriente a través de una

espira colocada alrededor de las esferas del soporte. Esto provoca un efecto motor, que mantiene las esferas del soporte en su posición original. La intensidad de la corriente que pasa por la espira es directamente proporcional a la concentración de O_2 de la mezcla de gases.

- **Detector de quimiluminiscencia**

La quimiluminiscencia se define como la emisión de radiación electromagnética producida por una reacción química. En este caso particular, el NO presente en la muestra reacciona con O_3 proveniente de un ozonizador integrado en el propio analizador CLD generando moléculas excitadas de (Ec. 3.32). La desexcitación tiene lugar de forma inmediata emitiendo fotones (Ec. 3.33).

(3.32)

(3.33)

Si uno de los gases está en exceso, la emisión de fotones es proporcional a la concentración del otro gas. Así, la mezcla de gases a tratar y O_3 generado en exceso por el ozonizador se mezclan en la cámara de reacción adyacente a la ventana del fotomultiplicador, y la señal de salida del sistema es una tensión proporcional a la cantidad de NO que pasa por la cámara de reacción.

3.2.1 PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

Con el fin de automatizar la secuencia de trabajo, se ha diseñado y programado un protocolo de actuación. Así, únicamente programando tiempos de retardo, la aplicación ejecuta las acciones programadas mediante el PLC. El protocolo de reacción definido consta de diferentes etapas: (i) secado del catalizador, (ii) calibración de analizadores, (iii) estabilización de la

alimentación, (iv) medición de la concentración de la alimentación y (v) reacción química.

El secado del catalizador es la primera etapa y trata de mantener el catalizador previamente pesado en contacto con 1,5 L_N/min de argón alimentado mediante la línea denominada *Ar_auxiliar* a 200 °C durante 2 horas para eliminar por completo toda la humedad que pueda tener.

Para una medición correcta de los compuestos, antes de cualquier análisis los equipos han de calibrarse tal y como se ha indicado en el apartado anterior.

Paralelamente y una vez calefactadas todas las resistencias eléctricas del sistema y el módulo CEM, se comienzan a alimentar los compuestos fijando la concentración de trabajo de manera automática, o estableciendo el flujo de cada uno de los controladores de manera manual desde la pantalla de control. Esta alimentación generada va por la línea denominada 2° bypass a venteo y una vez estabilizados todos los caudales, se ejecuta la segunda válvula de cuatro vías dirigiendo esta línea a los sistemas de análisis (Figura 3.5) y dando lugar a la etapa de medición. Se realiza el análisis de la corriente de alimentación con objeto de chequear el correcto funcionamiento del sistema y conocer exactamente la concentración de todos los compuestos que van a someterse a la reacción.

Tras las dos horas de secado de catalizador el horno se programa para que el reactor alcance la temperatura de trabajo deseada. Así, tras obtener una medición estable de la composición de la alimentación se inicia la reacción haciendo pasar la corriente de alimentación a través del reactor y posteriormente por los sistemas de análisis ejecutando simultáneamente las dos válvulas de cuatro vías neumáticas (Figura 3.5).

La mayoría de las reacciones han sido de tipo *light-off* donde la temperatura del reactor se ha variado desde 100 a 500 °C con una rampa de calentamiento constante de 1,5 °C/min. Previo al calentamiento, la reacción se mantiene a 100 °C el tiempo necesario hasta estabilizar la concentración de salida del reactor debido a una saturación por adsorción del lecho catalítico.

El comportamiento catalítico se ha medido en términos de conversión (Ec. 3.34) de NO y o-DCB y de selectividad hacia N₂O (Ec. 3.35) y CO (Ec. 3.36).

$$\text{-----} \tag{3.34}$$

$$\text{-----} \tag{3.35}$$

$$\text{-----} \tag{3.36}$$

3.2.2 REPRODUCIBILIDAD DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

Es fundamental que la respuesta del equipo experimental sea repetitiva para que los datos obtenidos sean fiables. En la sección anterior se ha detallado la SD de cada uno de los sistemas de análisis. Sin embargo, otros factores experimentales como variaciones de presión, caudal, concentración, temperatura etc. hacen que la respuesta del equipo, en términos de conversión de NO y o-DCB pueda variar. Por ello, la reproducibilidad del equipo experimental al completo se ha medido por repetición de una reacción en forma *light-off* en el transcurso de todo el periodo experimental de aproximadamente 3 años. El resultado promedio y los valores mínimos y máximos de conversión de NO y o-DCB obtenidos a diferente temperatura tras cinco repeticiones se muestran en la Figura 3.9.

En el apartado anterior ha quedado de manifiesto la alta precisión del analizador de quimiluminiscencia, por lo que el nivel de repetividad es superior para la reacción SCR que para la oxidación de o-DCB, la cual se cuantifica mediante el GC-MS. Sin embargo, se observa un empeoramiento significativo a partir de 160 °C, cuando la conversión de NO se mantiene semi-constante en torno a su valor máximo. Este hecho es debido a la baja precisión de la concentración de NH₃ en los gases de alimentación al reactor catalítico, ya que la conversión de NO a alta temperatura está altamente condicionada por la concentración de NH₃ como se detallará en capítulos próximos.

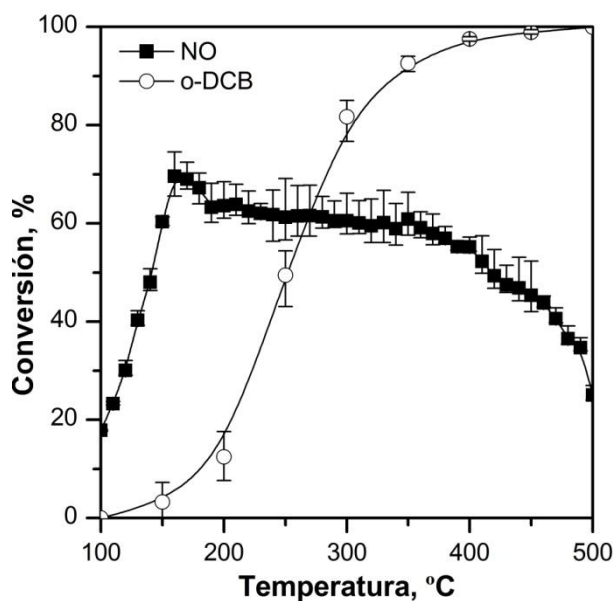


Figura 3.9: Reproducibilidad del equipo experimental (VO_x/TiO₂, 100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm y 80 L_N/(h g)).

En cuanto a la conversión de o-DCB, su rango de incertidumbre es superior a la conversión de NO y el error disminuye significativamente a partir de 350 °C, donde es posible que los fenómenos de transferencia de materia comiencen a manifestarse. La conversión de o-DCB a baja temperatura

presenta como máximo una incertidumbre de en torno a 5%. Este nivel de error es debido a diferentes razones; al carácter oscilante de los controladores másicos para líquidos y a la alta dependencia de las reacciones de oxidación a la temperatura.

Cabe mencionar que el depósito de acero inoxidable descrito en el apartado anterior (Anexo II, Figura A.3) fue añadido al equipo experimental en el transcurso del periodo de experimentación y se obtuvo una mejora significativa en la reproducibilidad. La desviación de la concentración de o-DCB se redujo de en torno a 3-5% a valores inferiores al 1%. Así, las reacciones mostradas en los Capítulos 5 y 6 fueron realizadas en su ausencia, mientras que las reacciones de los Capítulos 4 y 7 fueron llevadas a cabo en su presencia.

Chapter 4

FEASIBILITY ASSESSMENT OF VO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB

Capítulo 4

EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR VO_x/TiO_2 PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO Y o-DCB

ABSTRACT

En este capítulo se ha comprobado que la eliminación de NO y o-DCB (compuesto modelo de la PCDD/Fs) es posible mediante la tecnología catalítica empleado VO_x/TiO_2 como catalizador. La reducción de NO tienen lugar a menor temperatura que la oxidación de o-DCB, y a temperaturas elevadas (< 300 °C) donde se obtiene alta eficiencia en la depuración de o-DCB, la conversión de NO disminuye debido a reacciones paralelas como la oxidación de NH_3 . Este hecho ha conducido a estudiar posibles estrategias operacionales, como son la variación de velocidad espacial, concentración de NH_3 alimentado y utilización de promotores, con objeto de alcanzar alta conversión de ambos contaminantes en el mismo intervalo de temperatura.

También se ha estudiado el efecto de la composición de los gases de alimentación, existiendo una competencia entre el NH_3 y o-DCB por los centros ácidos, que deriva en diferencias significativas en la selectividad hacia la oxidación total del proceso. Por otro lado, también se ha comprobado el efecto promotor que tiene la presencia de NO_2 en la oxidación de o-DCB, obteniendo rendimientos superiores en términos de conversión a baja temperatura en presencia de NO y NH_3 que en su ausencia

4. FEASIBILITY ASSESSMENT OF VO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB

Some Municipal Solid Waste (MSW) incinerator plants have already implemented the SCR technology in order to reduce the NO_x emissions more efficiently than by non-catalytic (current) techniques. Fortunately, it has been found that PCDD/Fs concentration decreases in the catalytic reactor, concluding that the catalyst could catalyze NO_x reduction and PCDD/Fs oxidation, simultaneously [26]. However, to the best of our knowledge, few researches have yet been addressed to this field (Figure 1.6) [30, 66, 67].

Therefore, the main objective of this chapter is to evaluate the feasibility of the simultaneous abatement of NO_x and PCDD/Fs and to look for industrial operational strategies of such installations, in order to maximize the catalytic abatement efficiency.

For this purpose, 3 wt.% V supported on commercial TiO₂ (3V/TiO₂) was prepared, which physico-chemical characteristics are extensively discussed in Chapter 5. Its catalytic performance was monitored by determining the NO and o-DCB removal conversions as a function of temperature under conditions given in Chapter 3. Characteristic curves, referred to as ignition or light-off curves, have been obtained as shown in Figure 4.1.

NO reduction occurs at lower temperature than o-DCB oxidation [66], but both pollutants are converted at the same temperature range, indicating that the simultaneous abatement of NO_x and PCDD/Fs is feasible in MSW treatment plants. o-DCB conversion shows typical S-shaped light-off, because of the exponential dependence of the reaction kinetic constant with temperature, described by the Arrhenius equation. NO conversion also follows

the same shape, but steeper up to 190 °C, temperature at which a maximum conversion (~ 68%) is reached. At higher temperature, NO conversion steadily decreases down to ca. 350 °C, and above this temperature declines dramatically.

This particular profile can be divided in to three zones as shown in Figure 4.1. The standard SCR reaction (Ec. 1.1) is predominant in zone I, but a series of side reactions compete with the previous in zones II and III. Then, in the next paragraphs a brief explanation of some of the side reactions, which may happen between NO, NH₃ and O₂ is given.

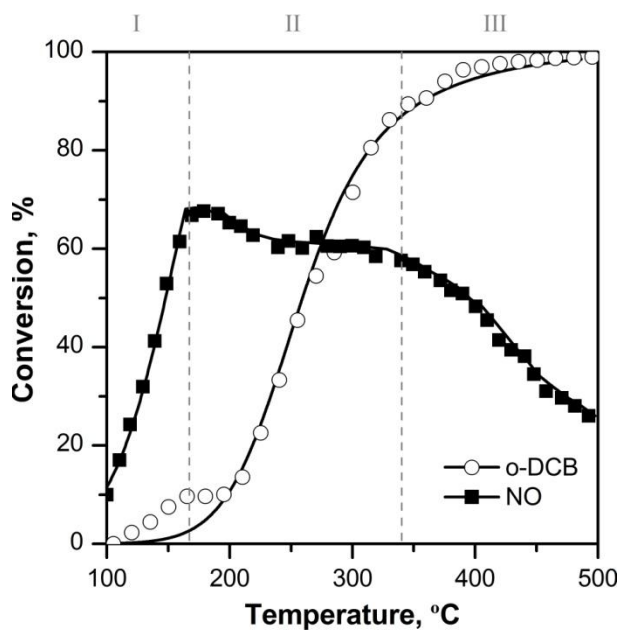
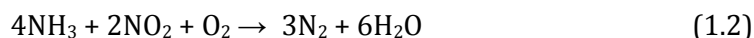
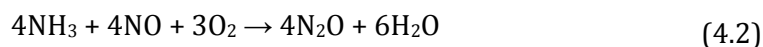


Figure 4.1: Ignition curves of NO and o-DCB in simultaneous abatement over 3V/TiO₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

On the one hand, traces of NO_2 formed by oxidation of NO (Ec. 4.1) could be reduced by NH_3 SCR reaction (Ec. 1.2) and therefore the ratio of converted NO and NH_3 moles could deviate from 1 [38, 39, 50].



On the other hand, reaction between NO and NH_3 can also proceed in a different way, giving rise to the unwanted product N_2O (Ec. 4.2). Additionally, N_2O can arise from NH_3 oxidation (Ec. 4.3) and also from NO itself, without participation of NH_3 , according to reactions (4.4) (intermediate step in NO decomposition) and (4.5) (disproportionation of NO), respectively.



In addition of that, NH_3 could also be oxidized by O_2 to NO (Ec. 4.6) or deeply to N_2 (Ec. 4.7). Reaction (4.7) is now under deep investigation [124], because it can allow abating the NH_3 slip after the SCR reactors (if working under excess of NH_3), without introducing other reactant in the gas mixture and without producing further pollutants. This is the so-called SCO (Selective Catalytic Oxidation) process and several SCR active catalysts, are also active in SCO although at slightly higher temperature.



N_2O formation profile has also been monitored in the above experiment and it is shown in Figure 4.2. In zone I, where NO conversion increases with temperature, N_2O is not detected yet. In the zone II, NO conversion is almost constant and N_2O formation occurs at the end of the range (> 300 °C). Finally, in zone III, NO conversion shows an abrupt decay while N_2O increases exponentially with temperature. In order to determine by which of the above mentioned reactions (Ec. 4.2-4.5) N_2O is formed, subsequent experiments of NO oxidation (Figure 4.3) and NH_3 oxidation (Figure 4.4) were carried out. Those reactions were performed in an alternative reactor connected on-line to an FT-IR gas analyzer capable to measure any compound except diatomic molecules.

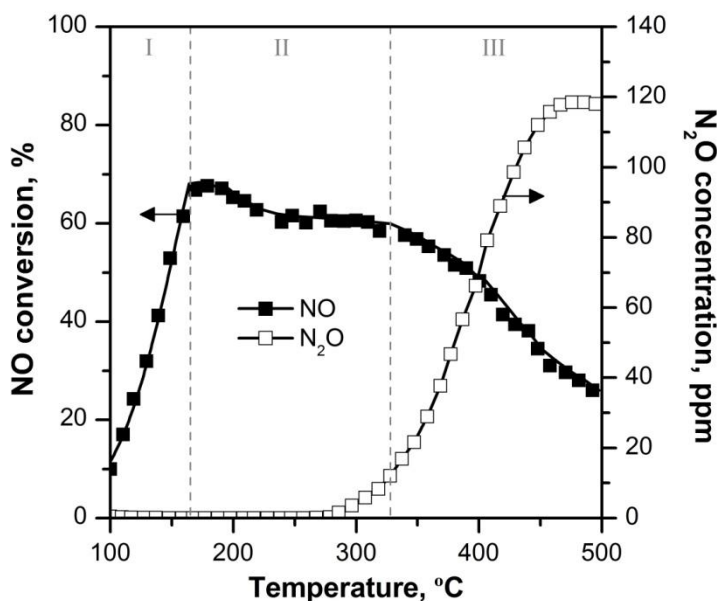


Figure 4.2: NO conversion and N_2O formation in the simultaneous abatement over 3V/TiO₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

In Figure 4.3 NO conversion is shown when 300 ppm of NO and 10% of O₂ were fed to the catalytic reactor. According to equation (4.1) NO₂ is the only

detected reaction product (100-500 °C) and its concentration increases while the reaction temperature rises up. At 100 °C, 5% of NO conversion leads to 12 ppm of NO_2 formation (100% of selectivity), which is kept almost constant up to 300 °C. Above such temperature, NO_2 concentration increases exponentially up to 85 ppm while NO conversion rises up to 30% (85% of selectivity).

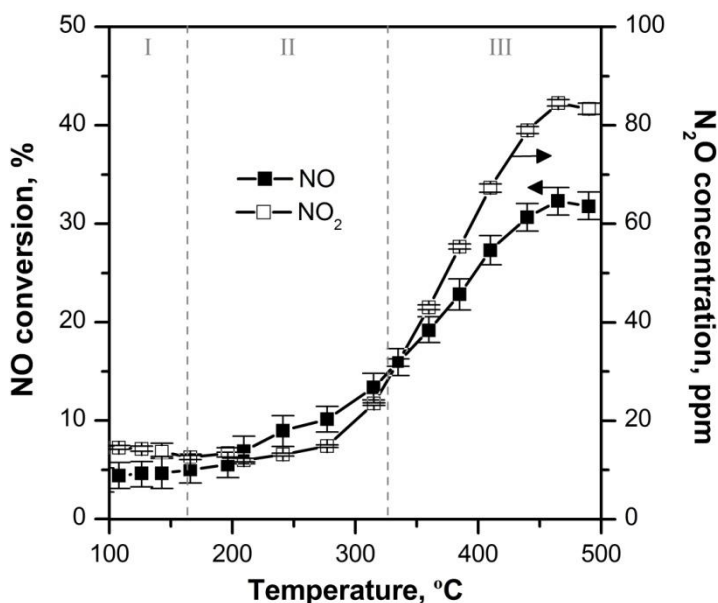


Figure 4.3: NO conversion and NO_2 formation in NO oxidation reaction over $3V/TiO_2$ (300 ppm NO and 10% O_2 , 2 L_N/min , 1 atm and 80 $L_N/(h\ g)$).

On the other hand, Figure 4.4-A shows NH_3 conversion when 300 ppm of NH_3 and 10% of O_2 were fed to the catalytic reactor. No reaction products were detected by FTIR analyzer, concluding that NH_3 is oxidized towards N_2 according to reaction (4.7). At 470 °C ca. 20% of NH_3 conversion is obtained and a transient SCR experiment with step feed of NO (0-350 ppm) in NH_3 (300 ppm) + O_2 (10%) leads to increase NH_3 conversion from 20 to 45%. Consequently, N_2O concentration rises up from 0 to 30 ppm, indicating that in

the simultaneous abatement of NO and o-DCB, N_2O is formed according to reaction (4.2) where NO and NH_3 react unselectively.

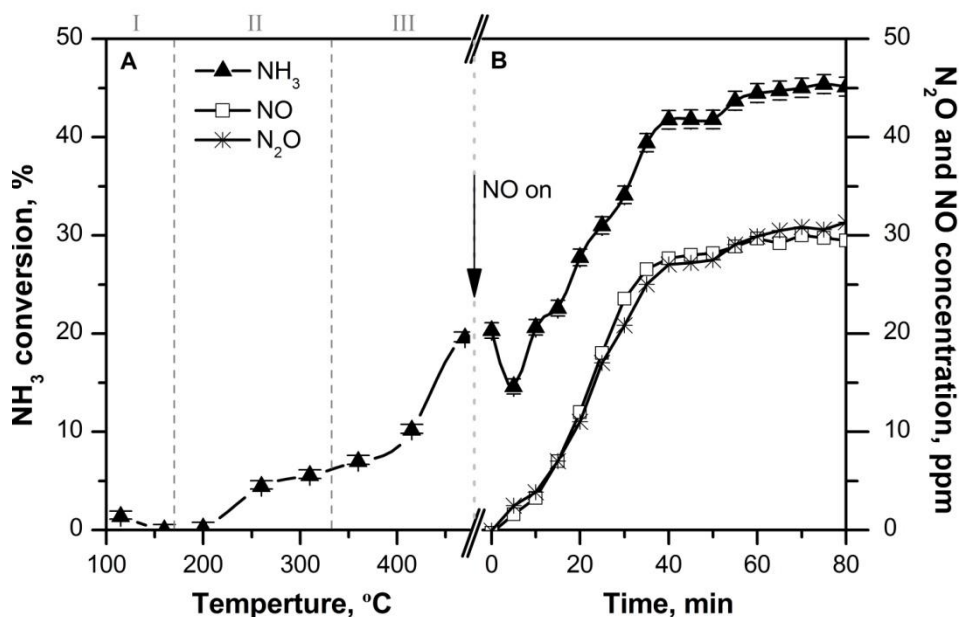


Figure 4.4: A) NH_3 oxidation reaction (300 ppm NH_3 and 10% O_2 , 2 L_N /min, 1 atm and 80 L_N /(h g)) and B) transient SCR experiment with step feed of NO (0–350 ppm) at 470 °C over 3V/TiO₂.

Based on results derived from the latest experiments (Figure 4.3 and Figure 4.4), the NO conversion profile divided in three zones can be explained as follows:

- I) The low temperature range (zone I) is described exclusively by standard SCR reaction (Ec. 1.1) since the typical SCR conditions such as NO/ NH_3 ratio of 1, excess of O_2 and lower temperature than ca. 300 °C exist. This behavior implies that selectivity to N_2 is total. The conversion of o-DCB is insignificant in this range.

- II) Flat zone (zone II) named SCR reaction working window is defined as the temperature range where NO conversion is maintained almost constant due to equilibrium between the competitive reactions. Formation of N_2O is not observed, indicating that reactions between (4.2) and (4.5) are not taking place. In addition, it has been confirmed that within this range, NO oxidation to form NO_2 (Ec. 4.1) and NH_3 oxidation to form N_2 (Ec. 4.7) occur as well. Moreover, in this range II, o-DCB conversion increases exponentially from almost 0 to above 80%, so it can compete with standard SCR as it will be analyzed later.
- III) At high temperature (zone III), NO conversion drops drastically while N_2O , formed mainly by the unselective reaction between NH_3 and NO (Ec. 4.2), increases exponentially. On the other hand, at such high temperature NO oxidation to NO_2 also occurs (Ec. 4.1). It should be pointed out that although NO reacts at least according to two reactions (Ec. 4.1 and 4.2), its conversion decreases, indicating that within the zone III the unreacted NH_3 may also oxidized to form additional NO according to reaction (4.6). Regarding o-DCB, at such high temperature o-DCB is completely converted.

One of the challenges of the combined abatement of NO_x and PCDD/Fs is to remove completely and selectively both pollutants at the same temperature range. Hence, in terms of conversion, the requirements are the faster oxidation of o-DCB and/or the higher conversion of NO in the range II. The temperature range at which the conversion of pollutants, NO and o-DCB, is higher than 60% is defined as the working temperature window. Thus, based on Figure 4.1, the working window for VO_x/TiO_2 catalyst is from 285 to 330 °C, at the specific conditions of this experiment.

Regarding selectivity, the catalytic reactor should work at lowest temperature possible in order to avoid high amount of N_2O . The most common byproducts of the o-DCB oxidation are CO_2 and CO, but dichloromaleic

anhydride (DCMA) was also detected by GC-MS [125]. Figure 4.5 shows the formation profiles of DCMA and CO, together with CO's selectivity and o-DCB's conversion.

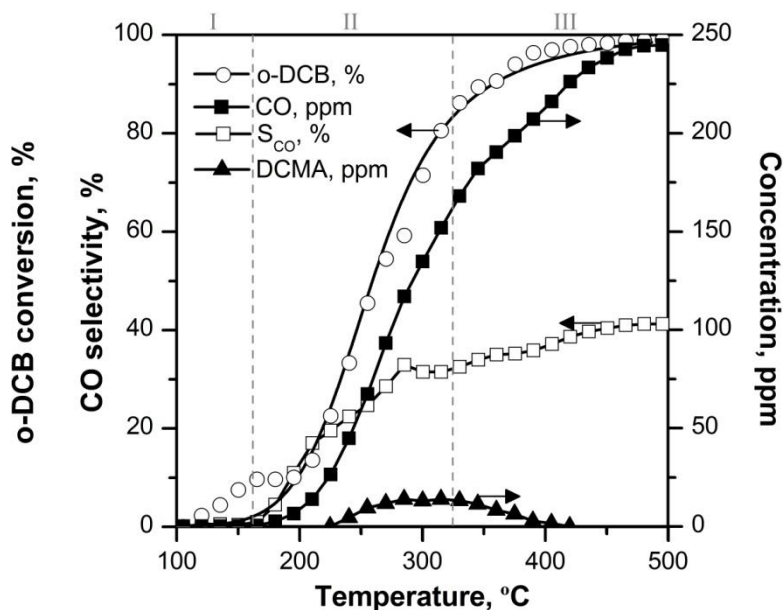


Figure 4.5: o-DCB conversion, CO and DCMA formation profiles and CO selectivity in simultaneous abatement over 3V/TiO₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

CO comes from o-DCB partial oxidation and its concentration increases with temperature up to ca. 250 ppm. CO is formed in the whole range of temperature, but specifically the increase of selectivity is steep (from 0 to 33%) up to 300 °C. Above 300 °C, the selectivity increases gradually until almost 40%. Unfortunately, CO₂ formation profile was not possible to be followed due to its excess in the inlet gas composition (10%). An increase of CO₂ concentration because of the reaction in the order of ppm, is impossible to be measured by the analyzer calibrated in the range of 0–10%. On the other hand, DCMA formation reaction takes place within middle temperature range, between 225 and 400 °C, and at most ca. 15 ppm were formed.

The feasibility of the catalysts also depends on high durability of the catalyst, besides high activity and selectivity. Figure 4.6 shows the stability test of VO_x/TiO_2 catalyst carried out during 12 hours of time-on-stream at 300 °C, and it shows that NO and o-DCB conversion are stable at 60 and 82% of conversion, respectively.

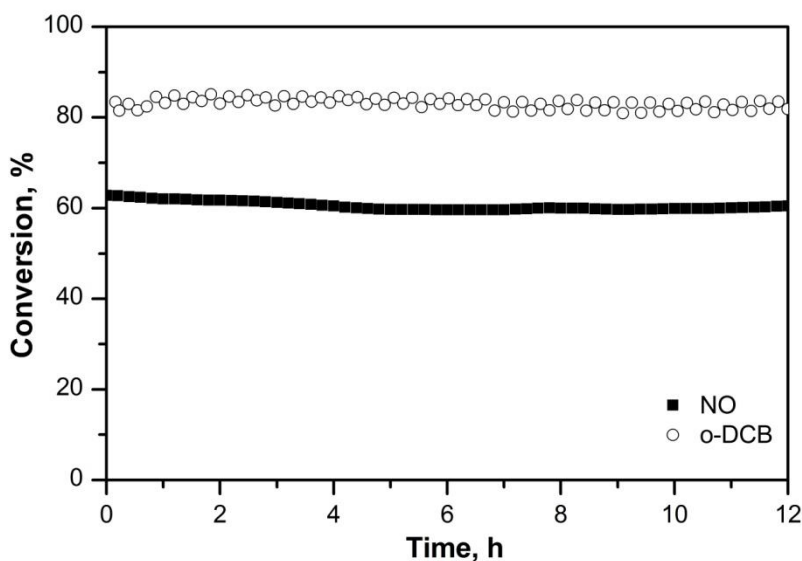


Figure 4.6: Stability test of the simultaneous abatement over $3V/TiO_2$ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $L_N/(h\ g)$).

4.1. INDEPENDENT AND COMBINED ABATEMENT OF NO AND o-DCB

The combined abatement of NO_x and PCDD/Fs in a unique catalytic reactor is a rather complex system, which makes difficult to analyze. In order to determine whether they share the same active centers or not, and therefore each reaction occurs independently, experiments based on the simultaneous

abatement of both pollutants (S) and on independent abatement of each pollutant (I) are compared in this section.

The ignition curves for the simultaneous and independent abatements are shown in Figure 4.7 and the reaction conditions for the experiments of independent NO reduction and independent o-DCB oxidation were the followings:

- NO reduction: 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂ and balance Ar (2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).
- o-DCB oxidation: 100 ppm o-DCB, 10% O₂, 10% CO₂ and balance Ar (2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

NO ignition curves in the presence (S) and in the absence (I) of o-DCB are very similar from 100 to 150 °C, although slightly higher conversion is obtained when o-DCB is not fed. In this sense, lower peak conversion of NO is achieved in the simultaneous reaction. At most, 88% of NO conversion was obtained in the absence of o-DCB whereas 68% in the presence. Accordingly, higher NO conversion is obtained during the flat zone (zone II) in the absence of o-DCB. Those facts suggest that a possible competition mechanism between NO reduction and o-DCB oxidation could exist considering that both reactions imply adsorption, activation and redox steps. A literature review on the mechanism of each reaction might provide some clues to the existence of competition for the same active centers. Anyway, in Chapter 5 a deeper analysis of this subject is presented by focusing the research on the active sites for each reaction.

On the one hand, it is generally agreed that the SCR reaction proceeds according to dual site Eley-Rideal mechanism [38, 49]. Topsøe [47] proposed a widely accepted standard SCR mechanism, involving both acid and redox sites.

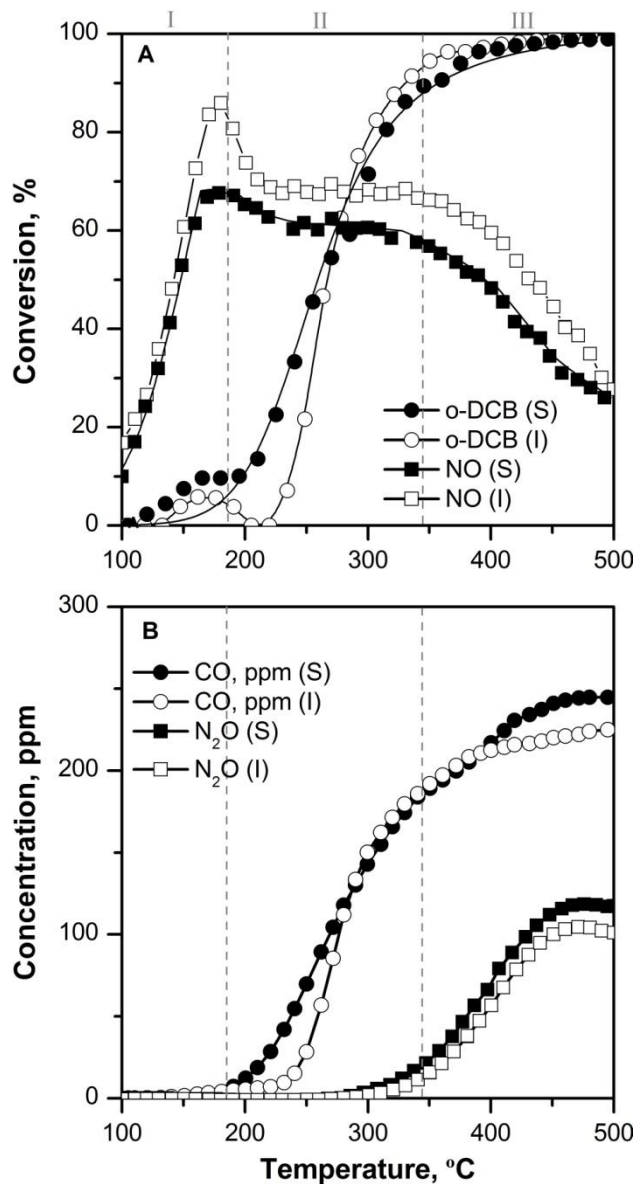


Figure 4.7: Comparison of A) NO and o -DCB conversions and B) CO and N_2O formation profiles between the simultaneous (S, 100 ppm o -DCB, 300 ppm NO , 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2) and the independent (I) abatement over $3V/TiO_2$ (2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $L_N/(h\ g)$).

The proposed scheme (Figure 4.8) consists of the first step of adsorption of NH_3 on Brønsted acid site (V-OH), followed by its activation via redox by reducing the adjacent V^{+5} to V^{+4} (V=O) and the final reaction between activated NH_3 and gas phase or weakly adsorbed NO . Then, V^{+4} is again oxidized to V^{+5} with O_2 or NO_2 (fast SCR reaction) to close the redox cycle. The reoxidation of V^{+4} [49] or the activation of NH_3 by the redox sites [47], have been proposed as the rate determining steps of the reaction mechanism. Most of the authors agree [47, 49] that NH_3 is preferentially adsorbed on Brønsted acid sites and the polymeric VO_x species are the most active in NO reduction [40-42].

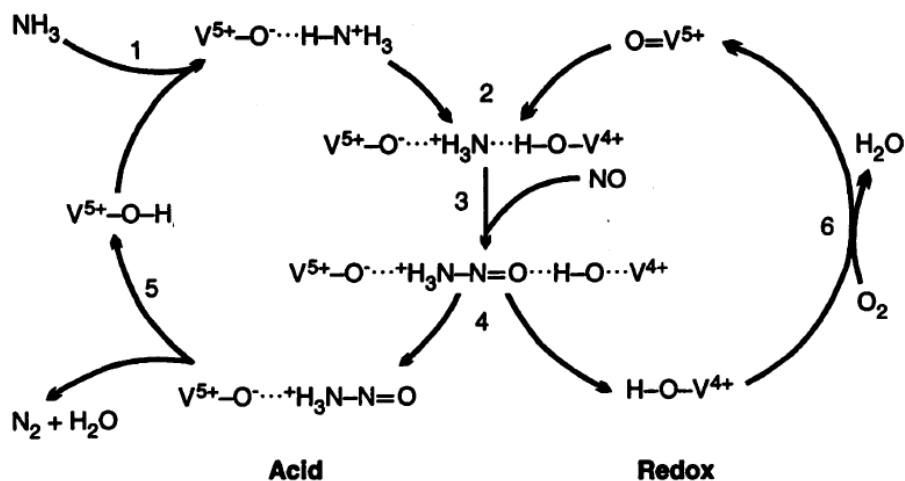


Figure 4.8: Proposed scheme for the NO SCR mechanism over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst [47].

On the other hand, Wang et al. [126] recently proposed the following mechanism for chlorobenzene oxidation (Figure 4.9): (i) a nucleophilic substitution on V=O species and (ii) an attack by surface oxygen through an electrophilic substitution to form chemisorbed species, then (iii) cracking of ring structure and (iv) further oxidation of the resulting species to form final products, finally, (v) the active site reoxidation to the initial state. There are fewer research works than for SCR reaction analyzing the active centers for

o-DCB oxidation: some authors [127] reported that o-DCB is adsorbed reversibly through its chlorine atom(s) most probably on the Lewis acid sites, others [108] suggested that Brønsted acid sites may play an important role on the oxidation of chlorinated benzenes. The role of the active vanadia species for o-DCB oxidation is also unresolved in the literature [128-131], and hence is the main goal of Chapter 5, but it seems that both reactions could share acid and redox sites.

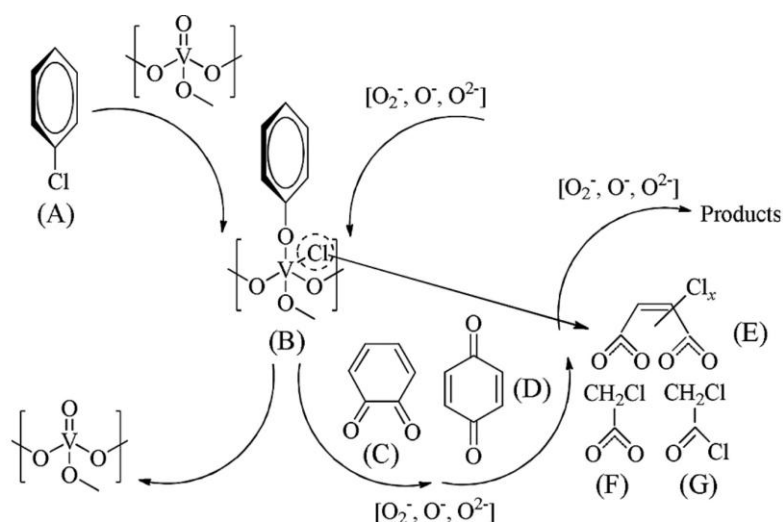
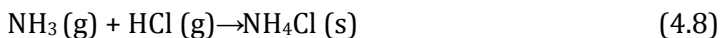


Figure 4.9: Proposed scheme for the catalytic oxidation of chlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 catalyst [126].

Apart from the competitive mechanism, the decrease of NO conversion when o-DCB is co-fed, might be also due to the reaction between NH_3 and HCl or even surface chlorine atom () produced on o-DCB oxidation reaction, to form NH_4Cl (Ec. 4.8). This reaction is very spontaneous and the white salt (NH_4Cl) was observed on the particle filter located after the reactor. Recently, Hou et al. [132] confirmed the formation of NH_4Cl adding HCl to NH_3 -SCR reaction mixture. In addition, they found that it can act as poison or even as

promoter because NH_4Cl could be deposited on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst surface, increasing the surface acidity.



In the case of *o*-DCB oxidation reaction, the ignition curve (Figure 4.7) is shifted to a lower temperature when NO and NH_3 are co-fed below 250°C , indicating that they are helpful for the oxidation reaction. Bertinchamps et al. [133] also observed that chlorobenzene conversion increased by addition of 100 ppm of NO , from 43% to 44.2% at 200°C with VO_x/TiO_2 catalyst and from 45.5 to 69.5% with $\text{VO}_x/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst. Recently, Su et al. [67] also reported that NO has a positive effect on the degradation of 1,2,4-trichlorobenzene. They achieved 51 and 60% of 1,2,4-trichlorobenzene conversion over $\text{CeO}_{0.2}\text{TiAl}_\alpha\text{O}_\beta$ and $\text{CeO}_{0.2}\text{TiO}_x$ catalysts in the absence of NO , which increased to 73 and 87% by NO addition, respectively. Furthermore, the positive effect of NO was also reported by Xu et al. [105] in the total oxidation of pentachlorobenzene with commercial $\text{VO}_x/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst.

Although the increase of *o*-DCB conversion due to NO and NH_3 co-feeding seems contrary to the competitive mechanism between NO reduction and *o*-DCB oxidation suggested before, it is explained by the higher oxidation potential of NO_2 than of O_2 . By NO oxidation reaction (Figure 4.3, Ec. 4.1) it has been proven that a minimum of 10 ppm NO_2 are formed in the range of $100\text{--}500^\circ\text{C}$. This concentration would be enough to speed up the rate limiting step of *o*-DCB oxidation. On the one hand, NO_2 can participate in the oxidation reaction of *o*-DCB, assisting or at least partially replacing O_2 to recover the V^{5+} species [133]. On the other hand, NO_2 could also encourage the formation of surface oxygen species more active than in the presence of O_2 [134, 135]. Thus, it can be concluded that NO_2 takes part in the rate limiting step in the *o*-DCB oxidation reaction at low temperature when the promotional effect of NO and NH_3 is notorious. Then, in a real application NO_2 concentration should be maximized, e.g. acting in the MSW incineration process, using a highly

oxidative catalyst to promote (4.1) reaction, using a catalytic reactor distributed in two beds to form NO_2 firstly and then performed $dDiNO_x$, etc.

At high temperature, similar o-DCB conversion is obtained in the presence (S) and in the absence (I) of NO and NH_3 , suggesting that they act as inhibitors, although NO_2 concentration is higher due to NO oxidation (Figure 4.3). Then, in a real application this competition should be avoided. CO profiles (Figure 4.7-B) also highlight the competitive mechanism between NO reduction and o-DCB oxidation at high temperature, which will be studied in more detail in Chapter 5.

This dependence of the catalytic performance on temperature, suggests two contrary effects, which are more or less pronounced depending on the reactor temperature:

- At low temperature (< 250 °C) the NO_2 formed by NO oxidation (ca. 10 ppm) promotes the o-DCB oxidation, participating in the rate limiting step. This fact suggests that a redox step is the limiting stage.
- At high temperature (> 250 °C) the competition between NO reduction and o-DCB oxidation for the active sites becomes evidence. At high temperature surface acidity decreases and hence the adsorption of o-DCB on the acid sites might limit o-DCB conversion.

Those results confirm that high amount of physicochemical processes such as adsorptions and chemical reactions, are taking place in the catalyst surface when NO reduction and o-DCB oxidation are carried out together, making difficult the understanding and modeling of this complex catalytic system.

4.2. OPERATIONAL STRATEGIES FOR THE IMPROVEMENT OF NO AND o-DCB SIMULTANEOUS ABATEMENT

The feasibility of the combined abatement of NO and o-DCB has already been proven. Nevertheless, under the designed operation conditions the total conversion of both pollutants at the same temperature has not been reached. In this sense, it has been concluded that faster o-DCB oxidation rate and higher NO maximum conversion are needed to enhance the combined abatement efficiency and thus broaden the working temperature window. Hence, the milestone of this section is to improve the catalytic performance of the simultaneous depuration of NO and o-DCB through different operational strategies, that can be easily performed in the real application. In particular, the effect of space velocity, of injected NH₃ concentration and the use of promoters, on working temperature window amplitude and on total conversion will be studied. It should be pointed out that other engineering strategies such as two catalytic bed reactors in series configuration or a temperature distribution within a unique catalytic reactor could also meet the needs of the application, but would hinder the real operation.

4.2.1. CHANGES OF SPACE VELOCITY

The chemical industries usually work in excess of catalyst, or in other words at low Gas Hourly Space Velocity (GHSV), in order to obtain high conversion values and thus meet the environmental laws. However, GHSV value could determine the overall process efficiency mainly in terms of selectivity due to the secondary reactions. Therefore, with the aim of increasing the overall efficiency of the catalytic reactor, the effect of GHSV on the simultaneous abatement of NO and o-DCB is studied. The GHSV was ranged from 41 000 to 171 000 h⁻¹ by varying the mass of the catalyst from 3 to 0.75 g. Figure 4.10 and Figure 4.11 show the ignition curves and the products formation profiles, respectively.

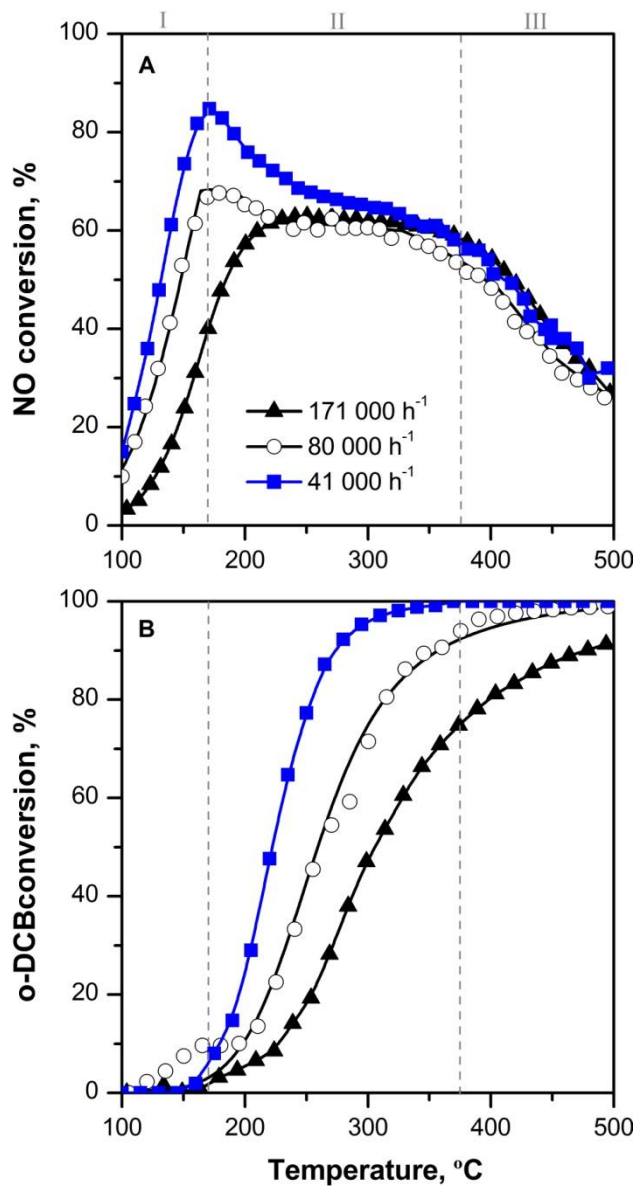


Figure 4.10: Effect of GHSV on A) NO B) o-DCB conversions in the simultaneous abatement over $3V/TiO_2$ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 L_N/min and 1.5 atm).

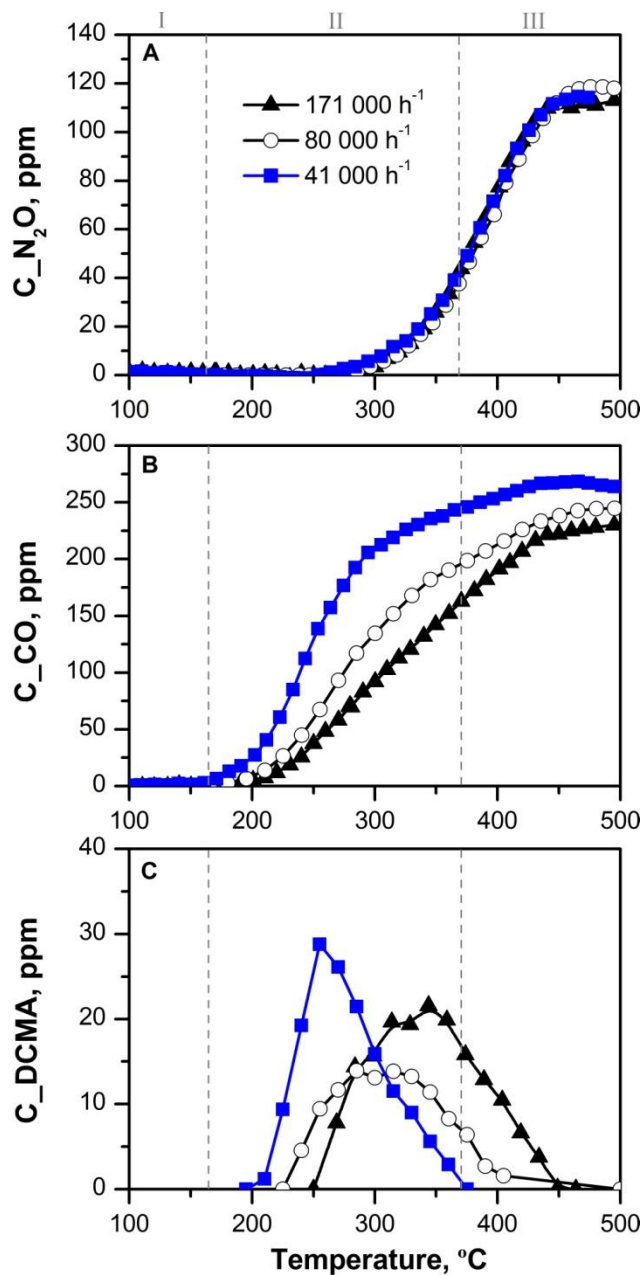


Figure 4.11: Effect of GHSV on A) N₂O B) CO C) DCMA formation in the simultaneous abatement over 3V/TiO₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

The lower GHSV means a longer contact time between the catalyst and the gas phase, so the ignition curves are shifted to lower temperature as the GHSV decreases. Consequently, higher maximum NO conversion is obtained as GHSV decreases. However, there is not observed difference in NO conversion at medium (zone II) and at high temperature (zone III). Then, N_2O formation profile does not change with GHSV, as it is shown in Figure 4.11-A. Thus, secondary reactions not depend on GHSV value as much as standard SCR reaction [136-138].

In the same way, the o-DCB ignition curve shifts to lower temperature as GHSV decreases. However, unlike SCR reaction, no proportional relationship is obtained between the catalytic activity and GHSV variation. In Figure 4.12 the T_{50} values for both reactions are shown as a function of GHSV. It is clearly observed that the NO abatement shows a linear dependence on GHSV whereas o-DCB oxidation does not; the T_{50} values change more remarkably when GHSV rises from 41 000 to 80 000 h^{-1} than, from 80 000 to 171 000 h^{-1} . This could be explained by changes in selectivity.

The concentration of CO and DCMA at the temperature of T_{50} and different GHSV value are also shown in Figure 4.12. As the o-DCB conversion is the same (50%) in the three cases, the same selectivity is expected as well. However, an increase of concentrations and consequently of selectivities towards CO and DCMA are observed while the retention time decreases. This fact, in agreement with the mechanism proposed by Wang et al. [126] (Figure 4.9), indicates that the o-DCB partial oxidation reactions take place faster than the complete oxidation and suggest that the oxidation reaction of surface intermediates is the kinetically significant step [104, 107, 139]. Thus, longer contact time favors total oxidation reactions.

Regarding the working window, it is wider as GHSV decreases, since the lower temperature (defined by 60% of o-DCB conversion) decreases and the upper temperature (defined by 60% of NO conversion) hardly changes.

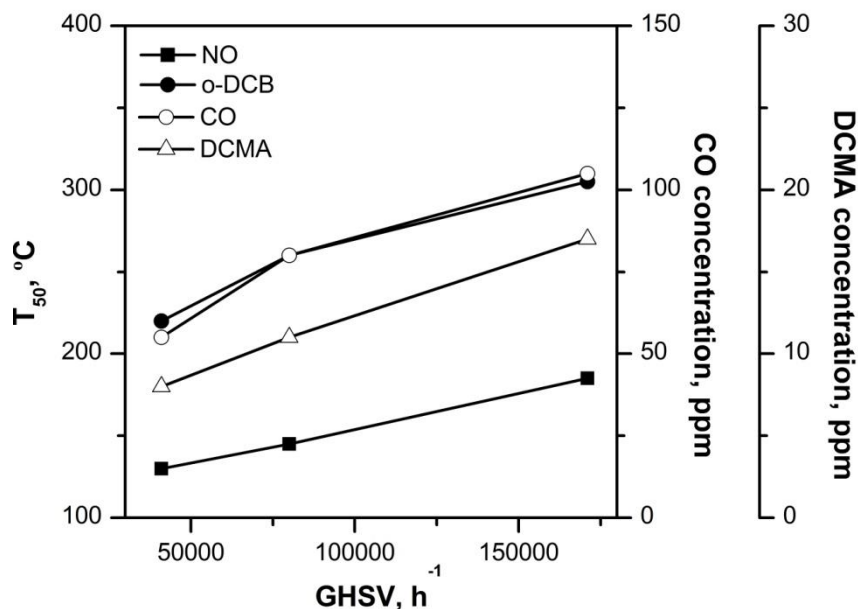


Figure 4.12: T_{50} and CO and DCMA concentrations at temperature of T_{50} at different GHSV in the simultaneous abatement over $3V/TiO_2$ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $L_N/(h g)$).

4.2.2. CHANGES OF INJECTED NH_3 CONCENTRATION

The NH_3 feeding concentration in a real catalytic reactor is optimized with the aim to avoid NH_3 emissions in the reactor outlet as well as to provide the highest selectivity towards N_2 . The ignition curves showed above (Figure 4.13), were carried out feeding the same NH_3/NO ratio as SCR reaction stoichiometry (1:1) (Ec. 1.1). Unfortunately, no total conversion of NO was obtained due to parallel reactions that start around 180 °C (beginning of zone II) and become critical at higher temperature (beginning of zone III). Therefore, in order to maintain the effective ratio 1:1 available for SCR reaction in the whole range of temperature, and thus increase NO conversion and broaden the working window, the simultaneous reaction of NO and o-DCB was carried out under excess of NH_3 ($NH_3/NO=400/300$), maintaining

constant the rest of operating variables. It should be pointed out that feeding excess NH_3 should be carefully analyzed since the emission of unreacted NH_3 is unwanted and regulated by environmental laws [11].

Figure 4.13 compares the ignition curves obtained in SCR stoichiometric (1:1) and super-stoichiometric (1.3:1) conditions. In terms of NO conversion, there is no big difference between one and the other in low temperature zone I, approximately up to 160 °C, confirming that SCR reaction (Ec. 1.1) occurs exclusively in this range. As expected, under excess of NH_3 , the standard SCR reaction prevails over the side reactions up to higher temperature, broadening the zone I up to 220 °C and reaching a maximum conversion of 95%. Though side reactions could occur in the same rate as in stoichiometric conditions, the excess of ammonia (1.3:1) allows compensating the effect of them on NO conversion. The excess of NH_3 leads also to higher conversion of NO in zone II (90% vs. 60% at stoichiometric ratio) and III, although it falls sharply in the latter too.

Regarding o-DCB oxidation reaction, the ignition curve is slightly shifted to higher temperature due to the competitive mechanism between o-DCB oxidation and NO reduction previously mentioned. The fact that NH_3 excess leads to decrease o-DCB conversion, suggests that the competitive behavior is related to adsorption sites for NH_3 and o-DCB. The inhibitory effect of NH_3 on pentachlorobenzene conversion has been previously reported [105]. This fact is clearer observed in the CO formation profile (Figure 4.13-B) due to higher accuracy of the analyzer (Chapter 3, Section 3.2.2). Around 30 °C shift is observed between both CO formation profiles. It should be pointed out that the profiles intercept around 400 °C, probably due to mass transfer diffusion control above this temperature [140]. This fact is discussed more in detail in Chapter 5.

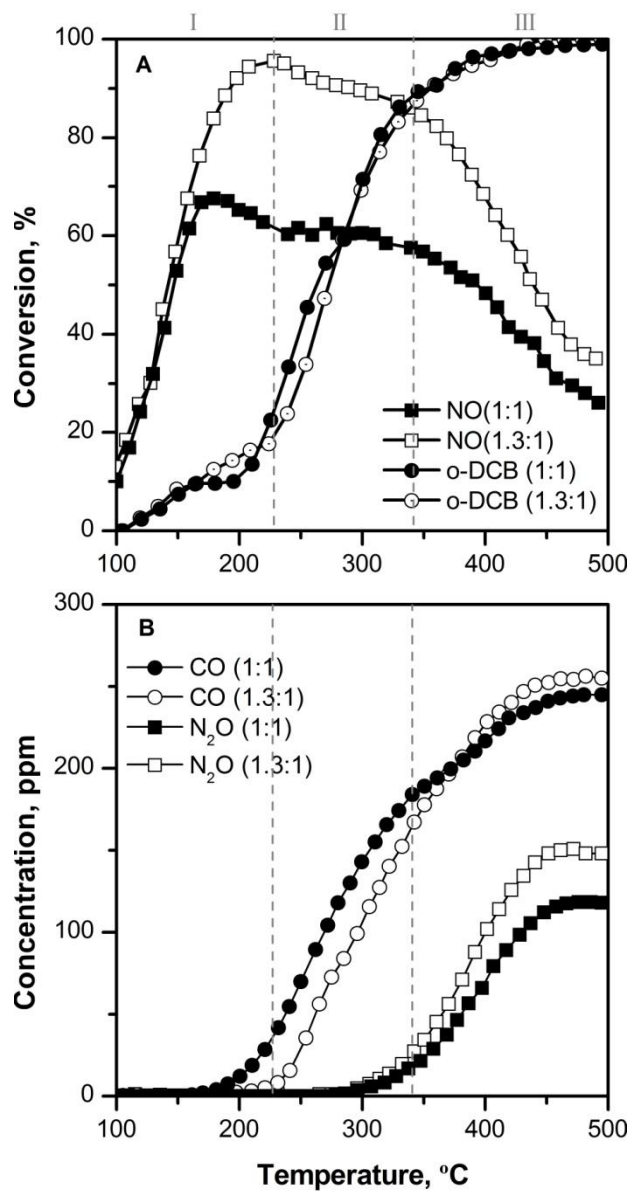


Figure 4.13: Effect of feeding NH_3/NO ratio on A) NO and B) $o\text{-DCB}$ conversions in the simultaneous abatement over $3\text{V}/\text{TiO}_2$ (100 ppm $o\text{-DCB}$, 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).

Fortunately the positive effect of NH_3 concentration on NO conversion is more considerable than the negative on o-DCB conversion and therefore the working temperature window is highly broadened. The amplitude of the working window when the simultaneous reaction takes place with a NH_3/NO ratio of 1.3:1 is 135 °C while only 40 °C with stoichiometric ratio of 1:1. Since the working window is defined in its lower range by the conversion of o-DCB (60%), no differences in its value (~ 285 °C) are obtained in relation to NH_3/NO ratio. Otherwise, the upper temperature of working window shifts from 330 to 420 °C by the increase of NH_3/NO ratio from 1:1 to 1.3:1, due to the increase of NO conversion. This fact is not so beneficial since the selectivity to N_2 decreases and the operation costs increase with temperature. Nevertheless, the average conversion of both reactions is higher within the working temperature window under excess of NH_3 . For example, at 300 °C and working with 1:1 ratio, 60 and 75% of NO and o-DCB conversions are obtained, while 90 and 75% in excess (1.3:1), respectively.

4.2.3. USE OF PROMOTERS

MSW incinerators, which nowadays already have catalytic technology, use promoters to improve VO_x/TiO_2 activity in the NO_x reduction. WO_x and MoO_x are the most used promoters and their addition in the VO_x/TiO_2 formulation, also enhances chlorobenzene oxidation activity [108]. Hence, for this section, promoted $VO_x/WO_x/TiO_2$ and $VO_x/MoO_x/TiO_2$ catalysts have been prepared in order to analyze whether the improvement of the catalytic activity in both NO and o-DCB independent abatement, leads to wider working temperature window for the $dDiNO_x$ process. The promoters were added in similar quantities to those employed in commercial catalysts [43] and the catalysts were prepared according to the procedure detailed in Chapter 2.

Table 4.1 summarized binary VO_x/TiO_2 and ternary $\text{VO}_x/\text{X}/\text{TiO}_2$ catalysts chemical composition while the corresponding ignition curves are compared in Figure 4.14.

Table 4.1: Promoted catalysts chemical composition.

	%V	%W/Mo	%V ₂ O ₅	%WO ₃ /MoO ₃
VO_x/TiO_2	2.94	5.24	5.24	---
$\text{VO}_x/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	3.22	6.80	5.75	8.52
$\text{VO}_x/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	2.97	5.80	5.31	8.71

Activity tests show that both NO and o-DCB ignition curves vary with the addition of WO_x and MoO_x . The promotional effect on SCR reaction is clearly noted by the increase of the maximum conversion of NO. At most 68% of NO conversion was achieved at 250 °C with binary VO_x/TiO_2 catalyst whereas ca. 83% with $\text{VO}_x/\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ and $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$. However, not big changes in NO conversion are shown at low temperature (at the beginning of the zone I) and at high temperature (zone II). The addition of WO_x and MoO_x provides Brønsted acidity (W-OH or Mo-OH) to the reference VO_x/TiO_2 , and according to some authors [42, 141], this is why the SCR reaction activity and consequently the zone I are displaced to higher temperature over the promoted catalysts. However, other authors [45, 142] relate the promotional effect of WO_x and MoO_x with different distribution of VO_x species. Both hypotheses will be studied in more details in Chapter 6.

In the case of o-DCB oxidation and above 200 °C, the ignition curves are remarkably shifted to lower temperature by the addition of promoters, evidencing that WO_x and MoO_x are helpful to the oxidation reaction. There is no big difference between the activity of $\text{VO}_x/\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ and $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, although the former provides slightly higher conversion at the same temperature. The higher activity of $\text{VO}_x/\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ than $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ has

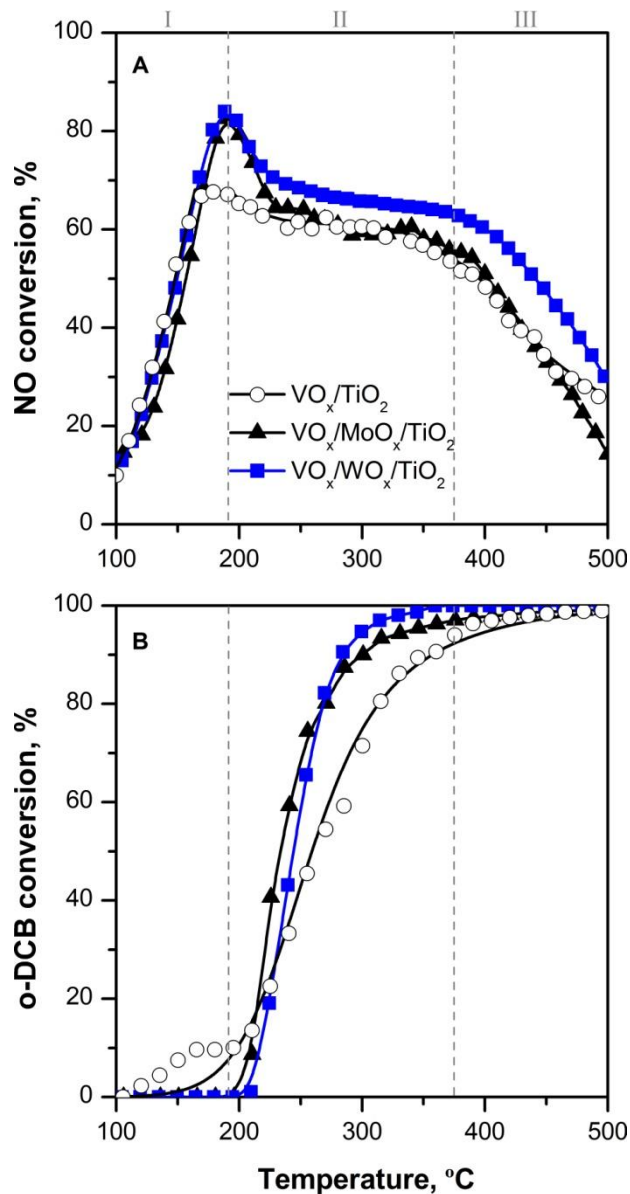


Figure 4.14: Effect of promoters on A) NO and B) o-DCB conversions in the simultaneous abatement (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $L_N/(h\ g)$).

been previously reported in the literature [133, 143, 144] and Albonetti et al. [125] associated the promotional effect with the Brønsted acidity, although others [127] highlighted the importance of Lewis acidity. In this line, Debecker et al. [108] have recently reported that the choice of the model molecule of PCDD/Fs can have a strong influence on the conclusions of studies aiming at the development of improved catalytic formulations. For example, the addition of MoO_x and WO_x to V₂O₅/TiO₂ catalyst is beneficial for the abatement of o-DCB and also for the oxidation of benzene [103], but is deleterious for the abatement of furan. Furans adsorption on the surface acid sites takes place easily and hence the addition of Brønsted acidity does not enhance the activity.

Debecker's model fits perfectly to the obtained result. The addition of promoters did not enhance o-DCB conversion at low temperature (< 200 °C) because NO₂ participates in the kinetically limiting step as it has been suggested before. Contrarily, the adsorption of o-DCB controls the catalytic process above 250 °C and hence the use of promoter is a positive operational strategy.

The fact that the o-DCB ignition curve shifts to lower temperature is highly beneficial in terms of working temperature window because it widens and begins at lower temperature, which indicates lower CO and N₂O formation, as well as lower operation costs.

Regarding CO and N₂O products distribution no big differences were obtained due to the addition of WO_x and MoO_x. However, higher amount of DCMA than with the referenced VO_x/TiO₂ was observed. In addition, traces of maleic anhydride were also detected. The increases of partial oxidation products may be due to its promotion by Brønsted acid sites [125]. This point will be analyzed in Chapters 5 and 6.

4.3. EFFECT OF GAS FEEDING COMPOSITION

All the reaction tests shown up to now were made under the standard inlet gas composition defined in Chapter 3 (Table 3.1). However, as it has been extensively discussed, the composition of the catalytic reactor input gases in a MSW treatment plant is very likely to vary, depending on the composition of the waste, combustion chamber engineering and selected gas cleaning systems [14, 60]. Hence, the aim of this section is to analyze if the gas composition has effect on the catalytic behavior of VO_x/TiO_2 catalyst in NO reduction and o-DCB oxidation reactions. To do this, reactions changing NO, o-DCB, NH_3 , O_2 and CO_2 concentrations were carried out. Since in Section 4.1, it has been concluded that NO reduction and o-DCB oxidation reactions do not take place totally independent, these reactions will provide further information about the reaction mechanism and the reaction order of different compounds on the $dDiNO_x$ process.

Firstly, the effect of CO_2 was analyzed and the same NO and o-DCB conversions obtained in the presence (10%) and in the absence of CO_2 , revealed the no involvement of it in the kinetic of $dDiNO_x$ process [145]. Thus, the following experiments were carried out without CO_2 , since monitoring CO_2 and CO concentrations at the reactor outlet is necessary to estimate the corresponding selectivities and thus, obtain more information about the oxidation reactions and the carbon balance.

The experiments of this section were also performed in stationary conditions. As Figure 4.15 shows, the selected experimental conditions for each experiment were kept invariable for 2 hours, while resulting gas outlet composition was recorded every 10 minutes. Then, in the following Figure 4.16 and Figure 4.17 the minimum and maximum values and the mean conversions are shown. The former shows the effect of o-DCB and NO inlet concentration on NO and o-DCB conversion and on CO_2 and CO selectivity while the later shows the effect of NH_3/NO ratio and O_2 inlet concentration on

NO and o-DCB conversion and on CO₂ and CO selectivity. Two temperatures were selected: 150 and 250 °C so that conversions of NO and o-DCB were in the range of 20–70 %.

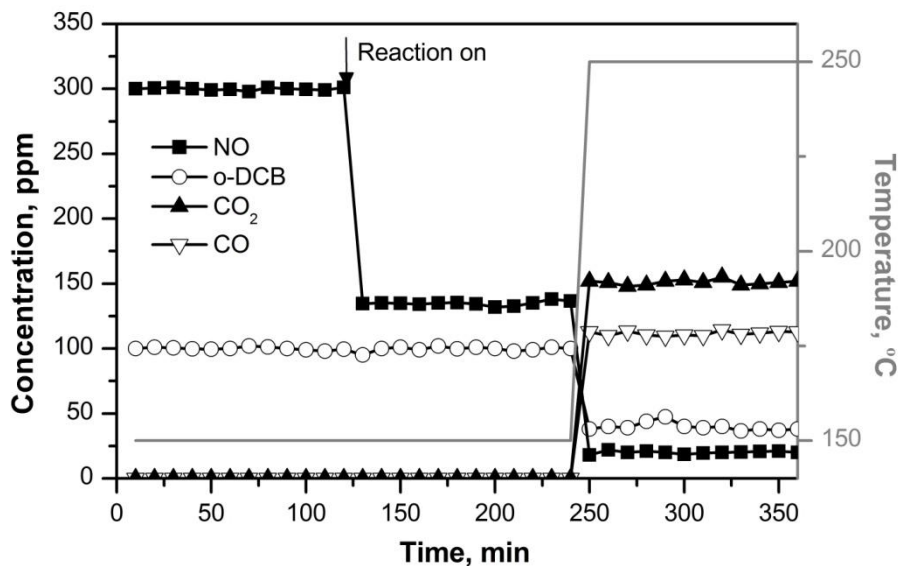


Figure 4.15: Steady state reaction over 3V/TiO₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 400 ppm NH₃, 10% O₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

As Figure 4.16-A shows, o-DCB conversion decreases inversely proportional to the inlet o-DCB concentration indicative of its positive reaction order. However, the selectivities towards CO and CO₂ (Figure 4.16-B) do not significantly vary with o-DCB concentration, only a slight decrease of CO selectivity was noted when high concentration of o-DCB was fed. NO conversion neither changes significantly in the tested concentrations, although a slight decrease of NO conversion could be appreciated when 250 ppm of o-DCB were fed. The conversion of NO dropped from ca. 60% to 47% at 150 °C, probably due to the competitive mechanism between NO reduction and o-DCB and/or to the reaction between NH₃ and to form NH₄Cl (Ec. 4.8).

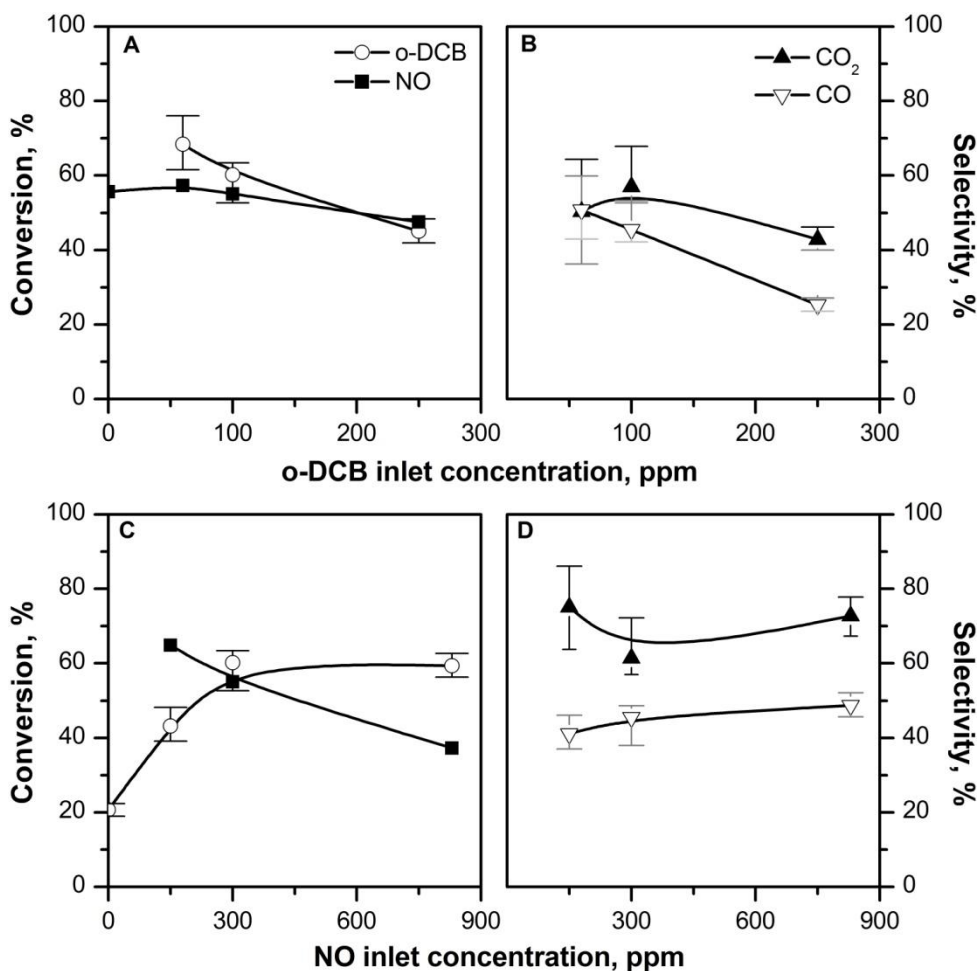


Figure 4.16: Effect of o-DCB feed concentration on A) NO (150 °C) and o-DCB (250 °C) conversions and B) CO and CO₂ selectivities (250 °C). Effect of NO feed concentration on C) NO (150 °C) and o-DCB (250 °C) conversions and D) CO and CO₂ selectivities (250 °C) (3V/TiO₂, 100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 400 ppm NH₃, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

In the same way, as NO concentration increases an inversely proportional decrease of NO conversion is observed due to its positive reaction order (Figure 4.16-C). The beneficial effect of NO related to NO₂ formation also leads to a proportional increase of o-DCB conversion with the

NO concentration, suggesting that NO₂ concentration should be considered in the o-DCB oxidation reaction rate with a positive reaction order as well.

It should be noted that the conversion of o-DCB increases with NO inlet concentration up to a maximum, then it is maintained constant ca. 60%. This result is in good agreement with Xu et al. [105] work, where a gradual enhancement of pentachlorobenzene abatement by changing the NO concentration only from 0 to 1000 ppm was observed. The addition of NO until 2000 ppm did not affect the conversion level because the NO₂ formed with low NO concentration is enough to activate the redox cycle.

The changes in NH₃/NO ratio shown in Figure 4.17-A confirm that NH₃ concentration is the critical factor. On the one hand, NO conversion at 150 °C shows a slight improvement of SCR reaction activity by the NH₃ concentration. NO conversion increased from 47% to 59% when the NH₃/NO ratio varied from sub-stoichiometric feeding (0.8) to super-stoichiometric (1.9). However, at 250 °C NO conversion increased more notoriously, from 54% to 100% when the NH₃/NO ratio was varied from 0.8 to 1.9. On the other hand, as expected, o-DCB conversion decreases with the NH₃ concentration and it drops drastically when NH₃ is fed in excess (NH₃/NO=1.13/1), confirming the competitive mechanism between o-DCB and NH₃ for the acid sites. Hence, both NO and o-DCB kinetic expressions should contain the NH₃ concentration. In the case of NO reduction as numerator while in o-DCB oxidation as denominator, since they compete for the same active centers.

In respect of o-DCB oxidation's selectivity (Figure 4.16-D), a notorious decrease of CO selectivity accompanied by a sharp drop of CO₂ selectivity is observed while the ratio of NH₃/NO increases. Under excess of NH₃, the surface acidity of the catalyst is reduced due to neutralization with adsorbed NH₃ and this fact could lead to increase the selectivity to partial oxidation reactions. In line with Albonetti et al. [125] and previously obtained results

(Section 4.2.3), partial oxidation reactions are related to Brønsted acidity, which means that NH_3 could adsorb on Lewis acid sites.

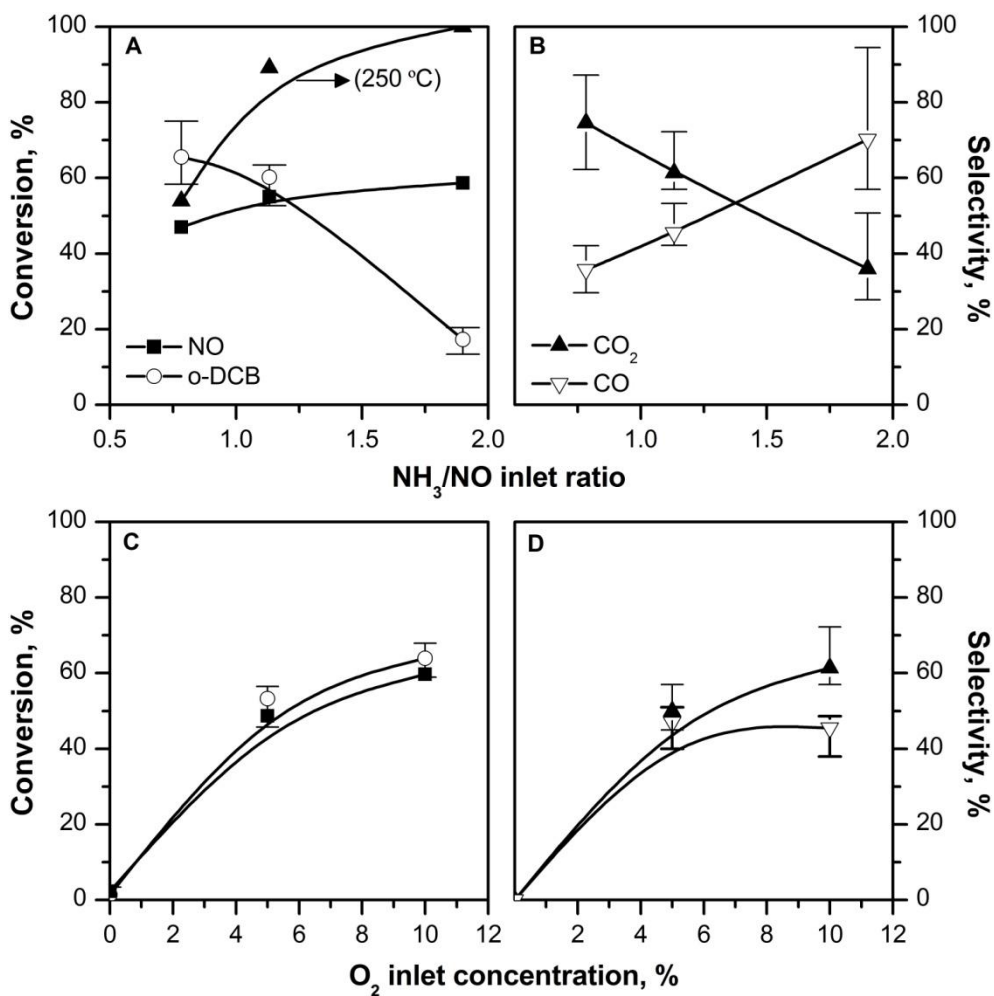


Figure 4.17: Effect of NH_3/NO feed ratio on A) NO (150 °C) and o -DCB (250 °C) conversions and B) CO and CO_2 selectivities (250 °C). Effect of O_2 feed concentration on A) NO (150 °C) and o -DCB (250 °C) conversions and B) CO and CO_2 selectivities (250 °C) (3V/ TiO_2 , 100 ppm o -DCB, 300 ppm NO , 400 ppm NH_3 , 2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $L_N/(h g)$).

Finally, reactions varying O₂ concentration in the range of 5 – 10% were carried out in order to study the role of gas phase O₂. As expected, there is neither NO nor o-DCB conversion without O₂. Both conversions increase a little while the O₂ concentration increases from 5 to 10% indicating that O₂ reaction order is not zero. In this sense, Wang et al. [126] and Krishnamoorthy et al. [146] found an apparent reaction order of 0.2 and 0.1 for oxygen in chlorobenzene oxidation, respectively. In the case of NO reduction, a big effect of O₂ concentration is reported below 2% while hardly affects NO conversion above it [147].

In terms of selectivity, higher selectivity to CO₂ is obtained at higher O₂ concentration. Previously it has been concluded that the higher contact time (lower GHSV value) leads to higher selectivity towards CO₂ because the kinetically limiting reactions such as intermediates oxidation reactions are more likely to take place. In this sense, higher O₂ concentration could promote these reactions activating surface oxygen species.

The catalytic tests showed in the present dissertation, were carried out under dry conditions. However, the MSW combustion gases contain a notable amount of water as noted in Table 3.3, and hence its effect should be predicted. According to the literature, the addition of 8% H₂O to the reacting gas mixture resulted in a decrease in the SCR activity approximately 40–50% [148], regardless of catalyst vanadium content. This decrease can be attributed to the competitive adsorption of H₂O and NH₃ on the VO_x sites.

Contrarily, Hetrick et al. [149] found that the addition of water during the oxidation of m-DCB over a 3.6 wt.% V₂O₅/TiO₂ catalyst, resulted in an unusual bimodal activation/deactivation behavior at different temperatures. At lower reaction temperatures (< 270 °C), the addition of water leads to lower concentration of surface chloride and carbonaceous deposits. In contrast, at higher reaction temperatures (> 350 °C), the presence of water did not affect the surface carbon and chlorine contents, but leads to deactivation

of the catalyst due to the competitive adsorption on the active sites [125]. In the present work, carbonaceous materials were not detected over the catalyst surface, but in line with Hetrick et al. [149], it should be considered that the enhancement of *o*-DCB conversion due to NO and NH₃ co-feeding at low temperature could be also due to surface chlorine desorption.

Summing up, in this chapter it has been concluded that the combined abatement of NO and *o*-DCB is feasible. The reactions do not occur independently. *o*-DCB and NH₃ share the adsorption sites which leads to decrease the NO and *o*-DCB conversions with respect to independent abatement as temperature of reactor increases (Section 4.1). Nonetheless, the NO₂ formed by NO oxidation reaction enhances the *o*-DCB conversion at low temperature. The operational strategies studied in Section 3.2, have allowed to improve the overall efficiency of the process *dDiNO_x* and to extract important information on the reaction mechanism. Changing the catalytic reactor inlet composition, it has been demonstrated the complexity of the kinetic equations, which should contain the Arrhenius rate constant, equilibrium adsorption constants of each compound and the corresponding concentration terms.

At the moment, finding such kinetic equation is not possible because of some operational constraints. For example, it is impossible to measure accurately the NH₃ concentration, because it is participating in side reactions such as oxidation reactions (Eq. 4.6-4.7) and chlorination reaction (Eq. 4.8), whose reaction product is a solid compound out of the reaction. Likewise, concentration of HCl cannot be accurately measured, either. Moreover, participation of NO₂ in *o*-DCB oxidation has been confirmed, but its concentration is unknown. Hence, more reaction tests measuring the concentration of all the reactants are necessary to obtain a mechanistic equation which describes the *dDiNO_x* process. This goal will be addressed in future works.

Chapter 5

ROLE OF VO_x SPECIES IN VO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB

Capítulo 5

FUNCIÓN DE ESPECIES VO_x EN CATALIZADORES VO_x/TiO₂ PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO Y o-DCB

ABSTRACT

En el presente capítulo se ha variado la contribución de especies VO_x en catalizadores VO_x/TiO₂ con el fin de determinar su actividad y explicar el mecanismo de reacción del proceso dDiNO_x. Técnicas de caracterización como XRD, Raman, UV-Vis y H₂-TPR han confirmado la polimerización de especies monoméricas con un aumento de la carga de vanadio y la formación de especies cristalinas en torno a la mitad de la monocapa teórica. Por otro lado, un análisis combinado de NH₃-TPD y FT-IR de piridina adsorbida ha permitido relacionar la acidez de naturaleza Lewis de gran fortaleza con especies VO₄ monoméricas, mientras que las especies de carácter Brønsted son más débiles y se asocian con especies poliméricas y cristalinas.

Se ha explicado la mayor actividad de las especies poliméricas en la reacción SCR con la participación de dos átomos de vanadio en el mecanismo de reacción. Por el contrario, las especies aisladas son las más activas en la oxidación de o-DCB gracias a su alta capacidad de adsorción. A medida que aumenta la temperatura de reacción, se observa la participación de centros de carácter Brønsted que explica el incremento de la selectividad hacia compuestos de oxidación parcial, donde la oxidación del anillo aromático parece ser la etapa limitante en la oxidación de o-DCB.

5. ROLE OF VO_x SPECIES IN VO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB

VO_x/TiO₂ belongs to the most versatile catalyst used for heterogeneous catalytic redox processes, including SCR of NO_x, and it is extensively used by power plants and MSW incineration plants. The industrial success of commercial VO_x/WO_x/TiO₂ in the SCR of NO_x has generated many investigations, especially on the nature and reactivity of the catalytic active sites and mechanism of this reaction. Nowadays, it is definitely known that vanadium oxides can exist as many structures such as isolated species, polymeric and crystalline vanadium oxide species, and the specific activity of each species is different. Polymeric species are assumed to be the most active in NO reduction, but the reason of its highest activity is not already clear. Some authors relate the activity to Brønsted acidity [42, 141], while others associate activity with the dual vanadium site Eley-Rideal mechanism [39-41]. On the other hand, there is less data about the active vanadia species for o-DCB oxidation [128, 131, 150, 151]. Thus, the objective of this chapter is to determine the role of surface VO_x species in the simultaneous removal of NO and o-DCB, and thus further understanding of *dDiNO_x* reaction mechanism. In this regard, in the previous chapter, it has been concluded that NO reduction and o-DCB oxidation do not take place independently and they share some active sites of the VO_x/TiO₂ catalyst. Additionally, parallel reactions such as NH₃ oxidation and chlorination might be occurring simultaneously

This goal was achieved by preparing VO_x/TiO₂ samples with varying the distribution of VO_x species, which is affordable by VO_x loadings with surface densities ranging from sub-monolayer (1.7 V atoms/nm²) to over-monolayer (25 V atoms/nm²), as will be explained later on. Beforehand, an overview of the structure of different types of VO_x surface species on supported VO_x catalysts [152, 153] will be presented in the next paragraphs.

Under dehydrated conditions, mostly VO_x structures are:

- Isolated or monomeric surface VO_4 species containing one terminal $\text{V}=\text{O}$ bond and three bridging $\text{V}-\text{O}$ -support bonds.
- Dimeric or polymeric $(\text{VO}_4)_n$ species containing one terminal $\text{V}=\text{O}$ bond and three bridging $\text{V}-\text{O}-\text{V}/\text{V}-\text{O}$ -support bonds.
- Chains of vanadium ions building up a two dimensional over-layer of supported vanadium oxides.
- Three-dimensional vanadium oxides (e.g. V_2O_5), with possible crystalline character.
- Mixed metal oxide phases with the support (e.g. TiV_2O_7).

Figure 5.1 schemes the VO_x species. Depending on the catalyst properties, it may coexist one or more of the above-mentioned species in the sample. It is assumed, that the structure of supported VO_x depends on both amount of vanadium and degree of hydration [154-156]. In particular, formation of different VO_x species depends on the catalyst surface density when metal oxides are used as supports (e.g., SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 etc.) [35, 152].

Monolayer surface coverage is defined as the maximum possible amount of amorphous or two-dimensional VO_x in contact with the oxide support. It has been estimated from structural calculations and experimental determinations that around 7.8 VO_x atoms per nm^2 form a monolayer [33]. Theoretically, the supported VO_x phases are 100% dispersed on the oxide supports below the monolayer coverage. Therefore, the monolayer value is also named the dispersion limit value. That is, it is assumed that highly dispersed monomeric VO_4 are formed when the vanadium surface density is low; further addition of vanadium leads to polymerization through $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ bonds and finally, crystalline V_2O_5 nanoparticles (NPs) are formed above monolayer coverage [152].

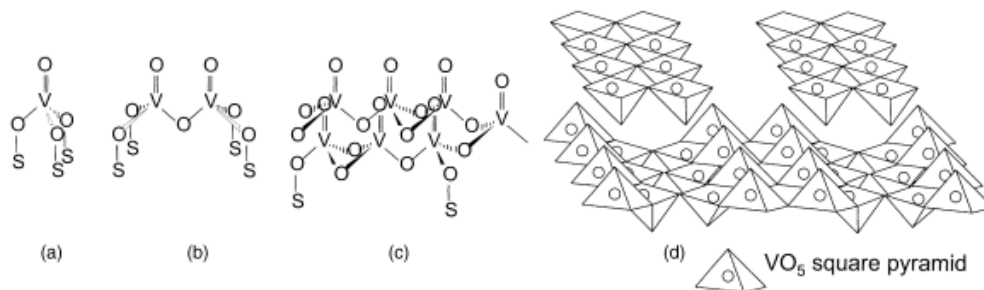


Figure 5.1: Possible molecular configurations for supported vanadium oxides (with S the support cation): (a) isolated vanadium oxide species; (b) dimeric vanadium oxide species; (c) two-dimensional vanadium oxide chains; (d) V_2O_5 crystals.

Catalytic studies for many different oxidation reactions have demonstrated that the monomeric and polymeric surface species are generally the most active sites in supported VO_x catalysts, since the crystalline phases have fewer exposed active surfaces. Nevertheless, the difference in reactivity between the isolated VO_4 and polymeric $(VO_4)_n$ species, is still definitely not resolved in the literature. As Figure 5.2 shows, the difference between them is the presence of V-O-V bridges and lower ratio of V-O-support bonds per vanadium atom in polymeric than in monomeric.

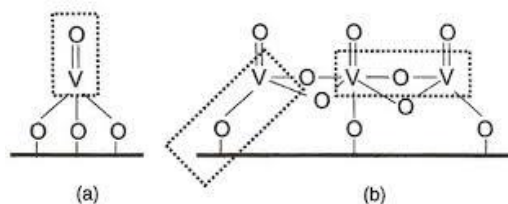


Figure 5.2: Scheme of a) monomeric b) polymeric VO_x surface species.

Regarding acid sites, VO_x/TiO_2 samples possess both Lewis and Brønsted acid sites [38, 125]. The TiO_2 anatase support, if pure, only shows Lewis acidity, whereas vanadium addition provides Brønsted acidity, which can become more abundant in wet environment as Figure 5.3 shows. In order to elucidate the effects of these acid sites, especially in the context of

combined *dDiNO_x* research, a systematic investigation relating VO_x species and type of acidity is needed.

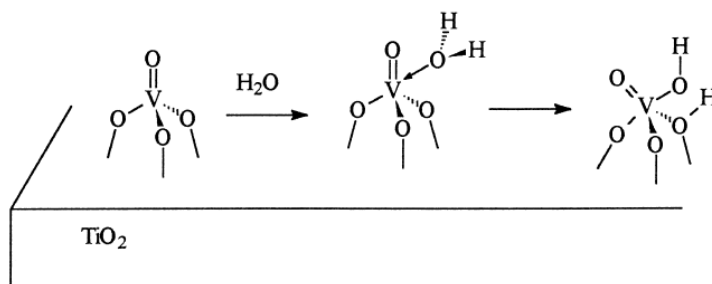


Figure 5.3: Schemes of the generation of the Brønsted acid sites from surface vanadyl centers.

In the light of the above, with the aim to form different VO_x species over TiO_2 surface and study its reactivity, catalysts with different vanadium content were prepared. The choice of the vanadium loading in the 1-8 wt.% range, was made in accordance with the BET surface area of the bare TiO_2 support ($70 \text{ m}^2/\text{g}$), to obtain surface densities ranging from sub-monolayer ($< .8 \text{ V}/\text{nm}^2$) to over-monolayer ($>7.8 \text{ V}/\text{nm}^2$) catalysts. The catalysts are named as XV/TiO_2 where X is the nominal vanadium content (V wt.%) and have been characterized in order to identify properly the surface VO_x species. After that, the catalytic activity of the different species will be analyzed in order to explain its role in *dDiNO_x* process.

5.1. CHARACTERIZATION OF VO_x SPECIES

Textural properties

In Table 5.1 the chemical composition and textural properties of prepared VO_x/TiO_2 samples are summarized. The final vanadium loadings have been confirmed by means of ICP-AES analysis. The addition of VO_x on the support surface does not significantly change the structure of TiO_2 , since VO_x

deposition does not modify the shape of the adsorption isotherm of the bare TiO₂ support (Figure 5.4-A). The isotherms of the samples are classified as type IV, characteristic of mesoporous solids according to IUPAC. However, the addition of VO_x on TiO₂ progressively decreases the specific surface BET area [125], dropping from, 70 m²/g for TiO₂ to 36 m²/g for 8V/TiO₂ (Table 5.1).

Table 5.1: VO_x/TiO₂ catalysts composition and textural properties.

Sample	V, wt. %	S_{BET}, m²/g	VO_x/nm²	Anatase, nm
1V/TiO ₂	1.05	68	1.74	23
1.5V/TiO ₂ *	1.6	54	3.54	21
2.2V/TiO ₂ *	2.2	49	5.30	23
3V/TiO ₂	2.94	59	5.89	26
8V/TiO ₂	7.82	36	25.68	31
TiO ₂	---	70	---	24
TiO ₂ *	---	60	---	23

* Batch n° 2.

Based on experimental results from ICP-AES and BET, the vanadium dispersion on the surface as vanadium surface density (VO_x/nm²) has been calculated according to equation (5.1) (Table 5.1). As expected 1V/TiO₂ and 1.5V/TiO₂ samples are sub-monolayer catalysts since their surface densities (1.74 and 3.54 VO_x/nm², respectively) are significantly lower than monolayer value of ~ 7.8 VO_x/nm² [33]. The notable difference in their surface density values is due to lower BET of bare TiO₂ corresponding to 1.5V/TiO₂ sample batch. Despite of the same stability treatment of the two TiO₂ support batches, they show the disagreement of 10 m²/g in the BET. 2.5V/TiO₂ and 3V/TiO₂ samples surface densities (5.30 and 5.89 VO_x/nm²) are quite close to monolayer, whereas 8V/TiO₂ sample (25.68 VO_x/nm²) shows by far higher surface density, being an over-monolayer catalyst.

(5.1)

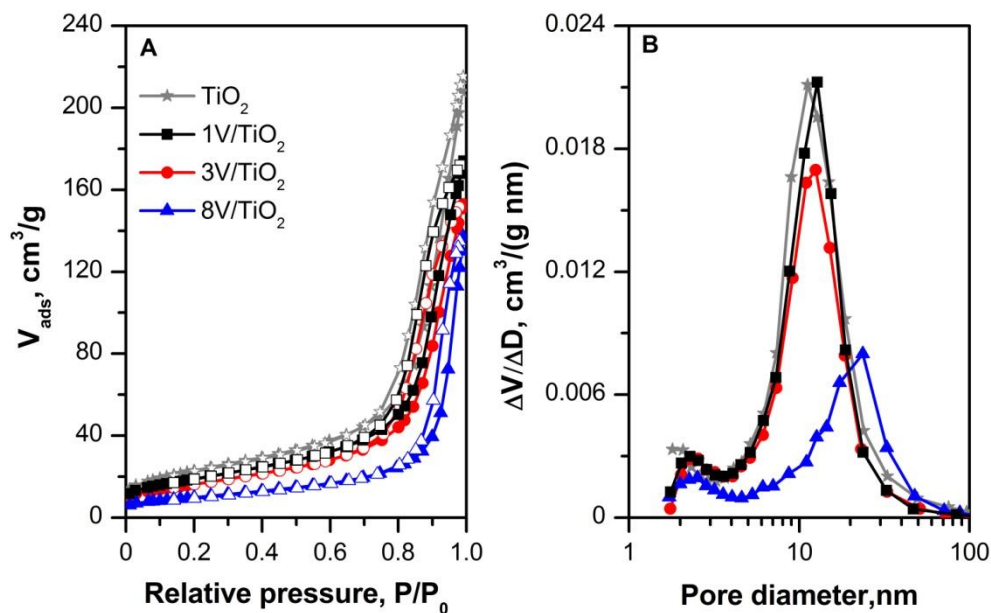


Figure 5.4: A) N₂ adsorption (filled symbols)-desorption (empty symbols) isotherms and B) pore size distribution of VO_x/TiO₂ catalysts.

The pore size distributions are shown in Figure 5.4-B. No modification of the bimodal pore distribution centered at approximately 2 and 10.2 nm is noted by increasing vanadium loading up to 3%. However, for the 8V/TiO₂ catalyst the shape of the pore size distribution changed markedly and wider pores were formed [150]. This fact might be due to the development of crystalline V₂O₅ aggregates confirmed by XRD and spectroscopic techniques. As Figure 5.5 shows, the typical peaks belonging to V₂O₅ crystals in the 15-35° 2θ range (Table 2.1) are only displayed on 8V/TiO₂ sample.

Anatase crystallite size calculated by Scherer equation (Ec. 2.5) also evidences a big grow of it due to V₂O₅ NPs formation (Table 5.1). The bare support anatase average size is ca. 24 nm, while the addition of 8% of vanadium leads to a larger anatase crystallite size, ca. 31 nm.

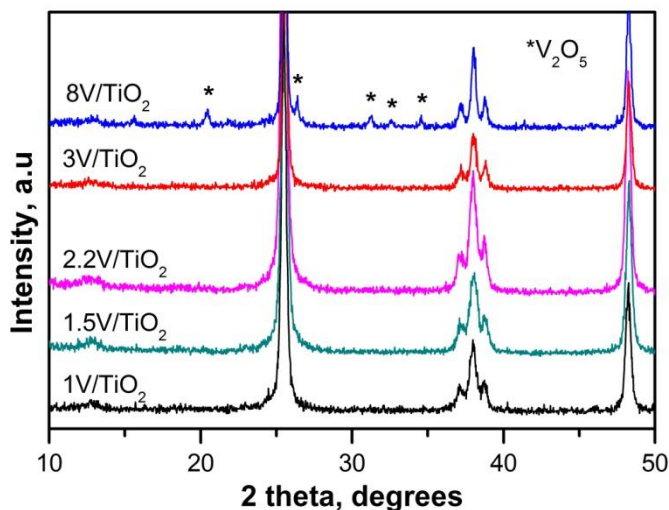


Figure 5.5: XRD diffractograms of VO_x/TiO_2 catalysts.

Spectroscopic analysis

The identification of the VO_x species has been done by Raman and UV-Vis spectroscopic techniques. The Raman spectra of dehydrated catalysts are shown in Figure 5.6-A. With the aim of analyzing the spectral properties of vanadium exclusively, the spectrum of bare TiO_2 has been subtracted from the spectra of VO_x/TiO_2 samples, as shown in Figure 5.6-B. The numerical integration of those spectra and the vanadium content measured by ICP-AES are linearly dependent as shown in Figure 5.7, suggesting that this method is quite valid to estimate vanadium contents. In Figure 5.6-C the deconvolution of 3V/ TiO_2 sample done according to the characteristic Raman bands of different VO_x entities generally accepted in the literature (Table 2.3) [40, 97-99] is shown as an example.

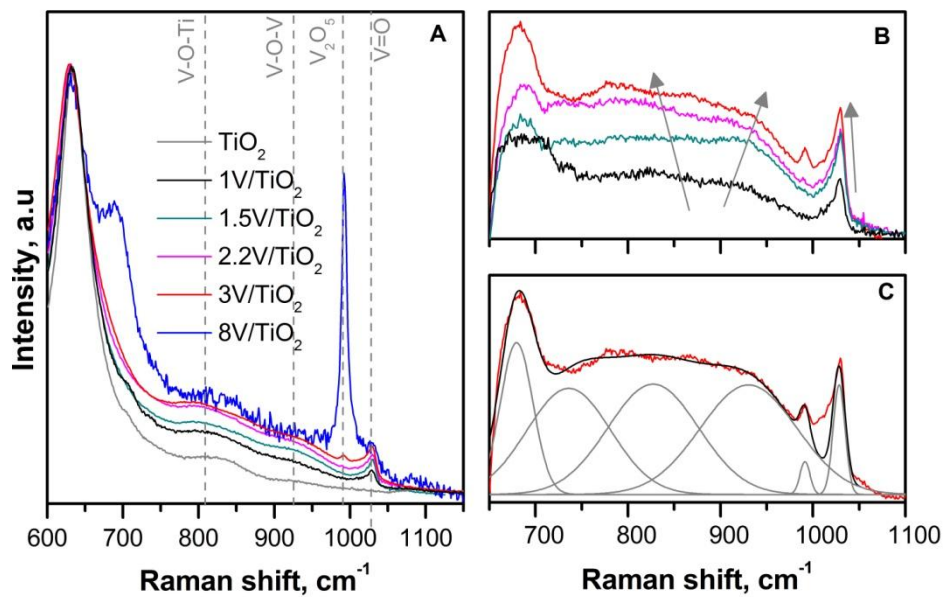


Figure 5.6: A) Raman spectra and B) TiO₂ subtracted Raman spectra of VO_x/TiO₂ catalysts. C) Deconvolution of 3VO_x/TiO₂ sample TiO₂ subtracted Raman spectrum.

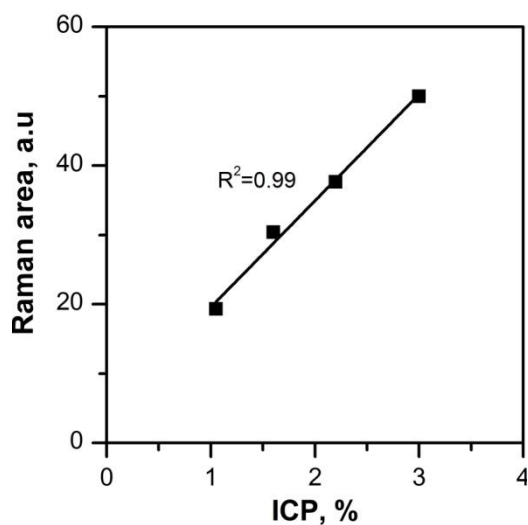


Figure 5.7: ICP vs. TiO₂ subtracted Raman spectra integration.

All the samples show a sharp band near 1028-1032 cm⁻¹, characteristic of the V=O stretching mode of dispersed VO_x species, either monomeric or polymeric. The evolution of the subtracted spectra (Figure 5.6-B) demonstrates that the intensity of vanadyl (V=O) band increases as the VO_x surface density increases. In addition, the terminal V=O Raman band is shifted from 1028 to 1031 cm⁻¹ (Figure 5.6-B) with increasing surface vanadia coverage due to distortions associated with the polymerization of the surface VO₄ species [157].

The polymerization of isolated VO₄ species, and hence the formation of V-O-V bonds by vanadium loading, could be suggested by the presence of a broad Raman band near 930 cm⁻¹ used as the proof of V-O-V bonds by the classical assignment [40, 96, 99]. However, within the last decade some doubt about this has appeared, mainly due to some theoretical work on vanadia alumina systems suggesting that this is a V-O-M bond [158]. Magg et al. [159] proposed an alternative band assignment for SiO₂ and Al₂O₃ supported VO_x. In such scenario the 930 and ~850 cm⁻¹ contributions are assigned to V-O, while the V-O-V lies at lower wavelength, between 500-700 cm⁻¹. This assignment is consistent with the band position of V-O-V in V₂O₅ crystals [40] and also for dimeric and polymeric vanadia in the sulfuric acid catalyst [160]. The identification of these bands would be hard for V₂O₅/TiO₂ catalysts due to the overwhelming band of anatase at 630 cm⁻¹, which might explain why it has not been reported yet. Nonetheless, by titania subtraction a sharp band in the range 650-700 cm⁻¹ is clearly observed (Figure 5.6-B) and increases with vanadium loading. Thus, the assignment reported by Sauer Maag et al. [159] for SiO₂ and Al₂O₃ supports could be valid for VO_x/TiO₂ systems and suggest the polymerization of monomeric VO₄ due to vanadium loading. This interpretation is extensible to ternary VO_x/WO_x/TiO₂ catalysts as shown in the following Chapter 6, but obviously a very detailed and rigorous data analysis will have to be performed in order to completely trust difference spectra where a smaller V-O-V shoulder appears out of a strong anatase band.

In Figure 5.6-C the deconvolution of the spectrum according to classical bands assignments is shown and reflects that an additional Raman band is obtained ca. 1020 cm^{-1} . Gao et al. [161] also detected this band on VO_x/ZrO_2 catalysts, and related to terminal $\text{V}=\text{O}$ band of polymeric surface vanadate species, which is somewhat against the consensus literature. Walter et al. [162], using DFT theoretical calculations to simulate the X-ray adsorption (XAS) spectra of a $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ sample, found that the structural coordination differed considerably from monomeric to non-tetrahedral monomeric species (pyramidal and umbrella geometries). So that and in agreement to UV-Vis spectroscopy experiments shown later, it can be suggested that the band at 1020 cm^{-1} could be related to $\text{V}=\text{O}$ bond in square pyramidal structure.

Finally, the presence of crystalline V_2O_5 is characterized by an intense $\text{V}=\text{O}$ stretching band at 995 cm^{-1} and it is intensively observed in $8\text{V}/\text{TiO}_2$ sample spectrum and less intensively in $3\text{V}/\text{TiO}_2$. Crystalline V_2O_5 NPs have been previously detected by XRD in $8\text{V}/\text{TiO}_2$ sample. However, the small particle size of V_2O_5 in $3\text{V}/\text{TiO}_2$ makes the crystalline species undetectable by XRD ($< 4\text{ nm}$) [86]. Contrary to XRD, Raman spectroscopy is extremely sensitive to V_2O_5 NPs. In an already published work [163] the Raman spectra obtained by a 514 nm solid-state laser with 1 mW power excitation line were reported and no crystalline species were detected on the monolayer $3\text{V}/\text{TiO}_2$ sample. However, with the 633 nm laser (Figure 5.6) the presence of small V_2O_5 crystallites is confirmed. This could be an effect of using higher power (15 mW) in the experiments performed with the red laser in combination with in situ fluidization of the sample, or it could be related to a resonance enhancement effect of the nanocrystalline V_2O_5 when measured with the 633 nm laser.

UV-Vis spectroscopy has been used for the identification and characterization of $\text{V}(\text{IV})$ species, since only $\text{V}(\text{V})$ can be characterized by Raman spectroscopy. Besides, it should support the Raman results. Figure 5.8 shows the UV-Vis spectra of dehydrated samples using a non-absorbent

material (barium sulfate) as a background while Figure 5.9 shows the UV-Vis spectra when bare TiO_2 was used as a reference, in order to estimate the shape of VO_x species [95, 164, 165]. Figure 5.9-B is an example of the deconvolution done according to the most accepted adsorption bands (Table 2.2) [94-97] and the Table 5.2 summarizes the semi-quantitative results.

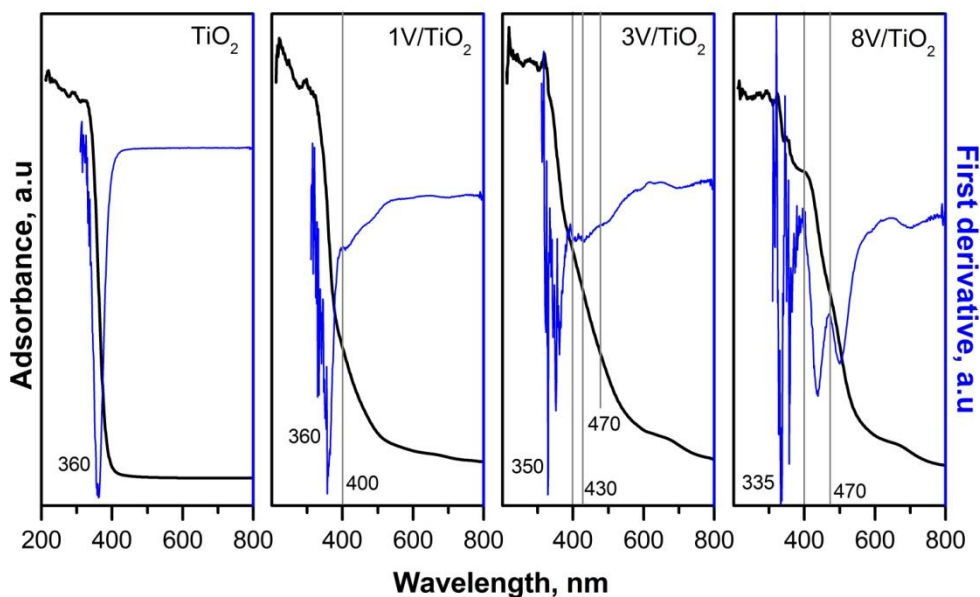


Figure 5.8: UV-Vis spectra of VO_x/TiO_2 catalysts and their first derivative using an absorbent material.

TiO_2 is characterized by a strong charge-transfer (CT) absorption band and after loading with different amounts of vanadium, new bands appear in UV-Vis region (Figure 5.8). Since the inflexion points lead to local minima in the first derivative, for better identification of the bands the first derivative is shown in blue in Figure 5.8. The anatase intense adsorption band from 330 to 430 nm leads to a sharp and symmetrical minimum at 360 nm wavelength in the first derivative spectrum. Tetrahedral V(V) ligand-to-metal CT ($O \rightarrow V^{+5}$) transitions are identified as an adsorption band ca. 400 nm, so its

impregnation over TiO_2 entails a loss of symmetry and a shift to lower wavelength of the anatase minimum in the first derivative spectrum. Furthermore, it leads to a plateau from 380 to 405 nm in the first derivative of all the VO_x/TiO_2 samples due to the presence of isolated VO_x species.

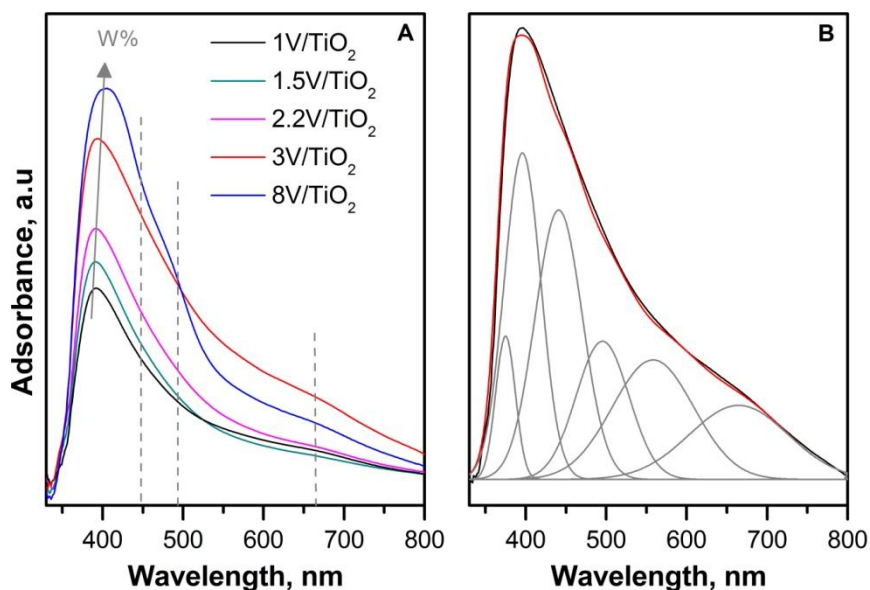


Figure 5.9: A) UV-Vis spectra of VO_x/TiO_2 catalysts using TiO_2 as a background and B) deconvolution example of a spectrum (3V/ TiO_2).

On other supports such as SiO_2 and Al_2O_3 , it is possible to distinguish between monomeric and polymeric species [166], but the high absorbance of TiO_2 in the same range makes the small differences undetectable. In spite of this, the use of TiO_2 as a background (Figure 5.9) gives rise to note the red-shift of the main adsorption band likely due to polymerization [95], shifting the band from 392 to 404 nm. In addition, the deconvolution of the spectra demands two Gaussian peaks which are registered as tetrahedral $(\text{VO}_4)_n$ in Table 5.2. No relationship between the two peaks ratio and the vanadium surface density were found, but the amount of tetrahedral species increases with vanadium loading below the monolayer.

The square pyramidal species, that both V(V) and V(IV) could coexist, are characterized by CT band ca. 440 nm. The first derivative spectrum (Figure 5.8) of monolayer 3V/TiO₂ sample shows a small minimum which leads to another flat zone at 430 nm, confirming square pyramids species high contribution. Accordingly, the deconvolution results also suggest the high contribution of such species on monolayer 3V/TiO₂ sample. In addition to the CT bands, d-d transitions of V(IV) are also observed in all the samples, but primarily in 3V/TiO₂ and 8V/TiO₂ around 550 and 568 nm.

Table 5.2: The UV-Vis adsorption bands of different VO_x species [94-97] and VO_x/TiO₂ catalysts deconvolution results.

Species	Wavelength, n m	Catalyst, XV/TiO ₂ , a.u (%)				
		1	1.5	2.2	3	8
Tetrahedral (VO ₄) _n , CT	380-405	25.8 (48)	32.1 (50)	35.8 (48)	56.5 (47)	57.0 (45)
Square pyramidal VO _x , CT	440	17.4 (32)	18.2 (28)	21.2 (28)	40.0 (33)	39.4 (31)
Distorted octahedral, CT	470	10.5 (20)	13.8 (22)	17.6 (24)	23.5 (20)	29.5 (23)
Square pyramidal V ⁴⁺ , d-d	550	567	567	567	567	567
Square pyramidal V ⁴⁺ , d-d	668	567	567	567	567	567

Finally, distorted octahedral species CT band is obtained at ca. 470 nm. Consequently, the first derivative spectrum of high crystal containing 8V/TiO₂ sample shows a well defined minimum (440 nm), which show the plateau related to V₂O₅ crystallites at 470 nm. This band is also well identified in the case of monolayer 3V/TiO₂ sample, due to small crystallites detected by Raman and less intensively in sub-monolayer samples.

Redox properties

Once identified surface VO_x species, redox properties of VO_x/TiO₂ catalysts is analyzed since the reducibility is directly related to VO_x species

nature. H₂-TPR experiments are shown in Figure 5.10-A, but it should be taken into account that surface reactivity (or reducibility) of the intermediates responsible for the VO_x reduction under reaction conditions may be different [33].

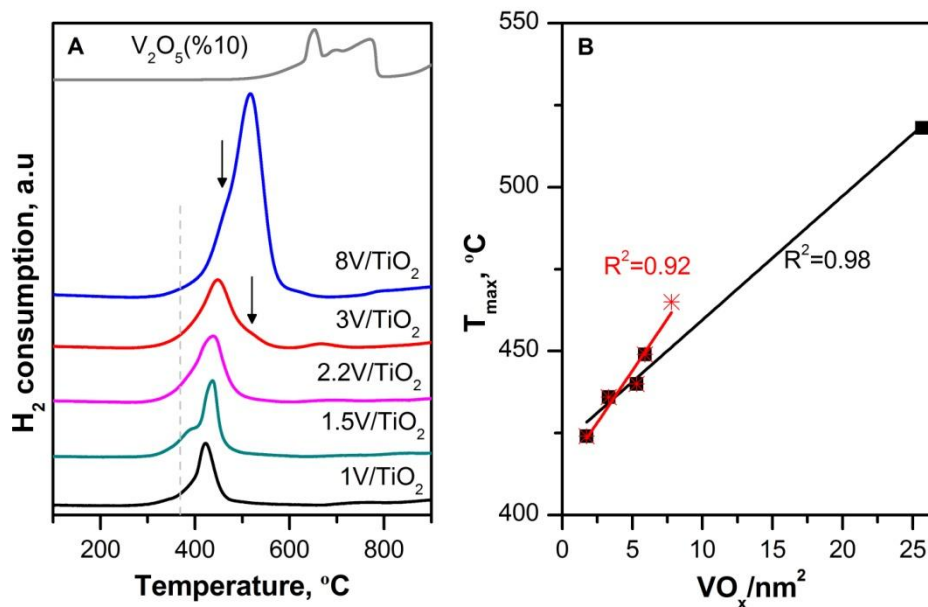


Figure 5.10: A) H₂-TPR profiles and B) the relationship between reduction temperature and vanadium surface density of VO_x/TiO₂ catalysts.

The reduction of all the samples takes place in a unique reduction step noted by a single reduction peak, which is shifted to higher temperature while the vanadium content increases [167]. The temperature for maximum reduction rate, T_{max}, shifts from 422 to 517 °C as the vanadium content increases from 1% to 8%. In fact, a linear relation was found between T_{max} and the VO_x surface density (Figure 5.10-B, black line). The increment of the reduction temperature is directly related to the formation of less dispersed species, which have lower interaction with the titanium and hence lower reducibility [33, 80, 168]. It should be pointed out that Wach et al. [33] suggest

that the reducibility order is different using NH₃ or butane as reductant, reducing preferentially polymeric than monomeric.

Although the identification of amorphous VO_x species is not an easy task by H₂-TPR experiments [80, 98], an asymmetric peak and a shoulder at low temperature, especially in 1.5V/TiO₂ sample, could indicate the border of the reduction between monomeric and polymeric and/or square pyramidal species [98, 163]. 3V/TiO₂ sample also shows a shoulder at high temperature due to small crystallites reduction. Regarding 8V/TiO₂ sample reduction profile, the shoulder at middle temperature might be associated to isolated species reduction while the main peak is related to the V₂O₅ crystallites reduction. Assuming that the maximum polymeric species formation is obtained at theoretical monolayer surface coverage of 7.8 VO_x/nm², also a linear relationship between the reduction temperature of isolated species and the surface density is obtained below monolayer (Figure 5.10-B, red line).

As Figure 5.10-A the reduction profile of crystalline V₂O₅ obtained by thermal decomposition of NH₄VO₃, occurs at very high temperature and in three reduction peaks related to the following V⁺⁵ → V^{+4,2} → V⁺⁴ → V⁺³ reduction stages [80, 169]. The absence of more than one reduction peak in the case of 8V/TiO₂ could be due to VO_x species heterogeneous distribution and/or V₂O₅ crystallites small particle size. By XRD a V₂O₅ crystallite size of ca. 30 nm has been estimated, but in the reference V₂O₅ it is ca. 65 nm.

Therefore by H₂-TPR the higher reducibility of monomeric and the increase of polymeric species contribution below the monolayer are confirmed.

Acidic properties

Finally, VO_x/TiO₂ catalyst's acidic properties are analyzed since in Chapter 4, an effect of acidity on the catalytic performance (activity and selectivity) was found. The NH₃-TPD profiles are compared in Figure 5.11-A

and quantitative results (Table 5.3) show that the acidity of the support increases with the amount of vanadium deposition [125]. The total acidity of VO_x/TiO_2 samples show a maximum for the 1.6V/ TiO_2 sample and then it decreases gradually with the VO_x loading. Yuko et al. [170] reported that TiO_2 is a good support because the probability of acid sites generation is high. In line with the obtained results, they also found the maximum surface acidity at ca. 1.5-2 VO_x/nm^2 over TiO_2 support.

Table 5.3: Acidic properties of VO_x/TiO_2 catalysts.

Sample	NH_3 , $\mu\text{mol/g}$	B/L
TiO_2	165	0
1V/ TiO_2	309	0.07
1.5V/ TiO_2^*	332	0.05
2.2V/ TiO_2^*	254	0.25
3V/ TiO_2	229	0.55
8V/ TiO_2	230	0.70

The adsorbed pyridine FT-IR spectra (Figure 5.11-B) reflect that TiO_2 support only have Lewis acid sites (1455 cm^{-1}), but the addition of VO_x allows the formation of V-OH, giving a little amount of Brønsted acid sites (1540 cm^{-1}) as a result [125]. The B/L ratio has been calculated as the ratio of the area under the peaks at 1540/1455. As summarized in Table 5.3, the ratio increases with vanadium loading multiplying for ca. 10 when vanadium concentration rose from 1 to 8%. Lin et al. [171] also reported the increase of Brønsted acidity with the vanadium content. The increase of B/L ratio suggests that the main contribution from Brønsted acidity of vanadia, could related to oxide bridge in V-O-V rather than in V-O-Ti, since the former increases with vanadium loading due to the polymerization of VO_4 confirmed previously. Of course, it should also be noted that the Lewis acid sites are in equilibrium with corresponding Brønsted acid sites, depending on the degree

of hydration/dehydration, and thus they could be hydroxylated in real non-dehydrated reaction conditions (Figure 5.3).

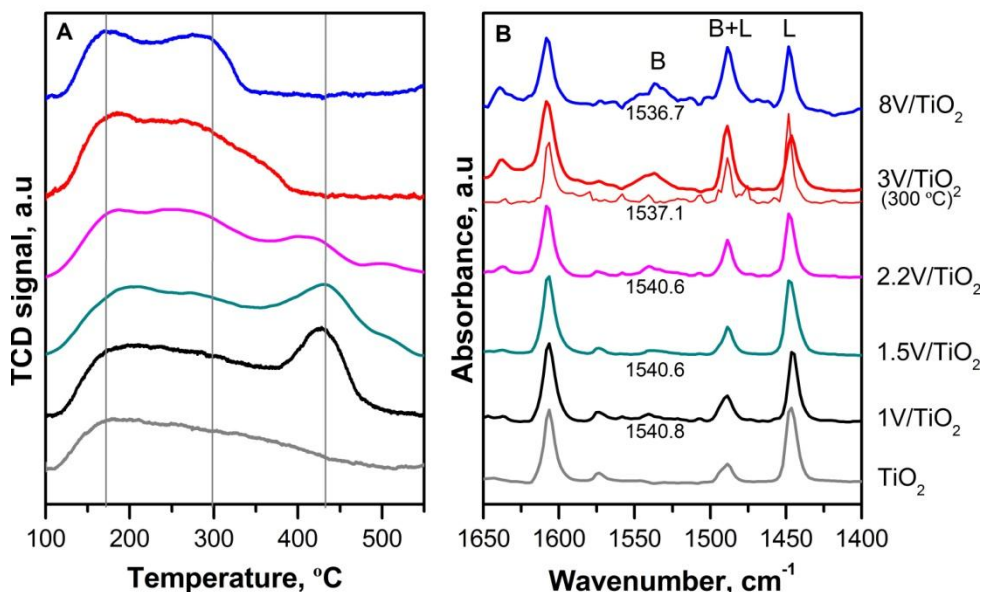


Figure 5.11: A) NH_3 -TPD and B) pyridine adsorbed FT-IR of VO_x/TiO_2 catalysts.

A common feature among the samples tested by FT-IR is the displacement of the Brønsted peak around 1540 cm^{-1} (Figure 5.11-B). It could indicate that the strength of the acid sites differs from one sample to the other [169]. In fact, three types of acid strength can be differentiated according to NH_3 -TPD profiles: weak ($100\text{-}225\text{ °C}$), medium ($225\text{-}350\text{ °C}$) and strong ($350\text{-}550\text{ °C}$). The TiO_2 support mainly shows weak and medium strength acid sites. Strong acid sites are generated due to VO_x deposition. Thus, low vanadium loading catalysts show a well defined NH_3 desorption peak ca. 425 °C , that decreases while vanadium loading increases until disappearing for the $8V/TiO_2$ catalyst. In accordance with earlier works [125, 171], the FT-IR measurements at the two temperatures, 150 and 300 °C (Figure 5.11-B), suggest that the strongest acid sites are associated to Lewis type acids since

out-gassing at high temperatures affects the intensities of the Brønsted acid sites more than on Lewis acid sites. Therefore, the high temperature NH_3 -TPD desorption peak is assigned to Lewis acid sites on isolated $(\text{Ti-O})_n\text{-V=O}$ species.

As a resume of this characterization section, it has been confirmed the polymerization of isolated species and the formation of square pyramidal and the octahedral crystalline V_2O_5 particles is raised as surface density is increased. Over monolayer catalysts small crystallites are already formed, but two dimensional tetracoordinate polymeric and square pyramidal are the most abundant species, which lead to reduce the average vanadium oxidation state. The monomeric species are the most reducible and Lewis type strong acidic centers. Contrarily, the polymeric and crystallites are more resistant to the reduction and its acid nature is weaker and Brønsted type mainly. In addition, it has become apparent that a combination of different characterization techniques is necessary to a proper identification of VO_x species over the TiO_2 support.

5.2. ANALYSIS OF THE ROLE OF DIFFERENT VO_x SPECIES IN THE SIMULTANEOUS NO AND o-DCB ABATEMENT

Once the nature of VO_x species has been identified, this section is devoted to analyze their catalytic activity in $d\text{DiNO}_x$ reaction, in order to determine the role of VO_x species.

Figure 5.12 shows the conversion of NO and o-DCB over the previously characterized samples. NO conversion is the highest over a near monolayer $3\text{V}/\text{TiO}_2$ catalyst, followed closely by the $2.2\text{V}/\text{TiO}_2$ and $8\text{V}/\text{TiO}_2$ samples in the light-off temperature range ($< 230\text{ }^\circ\text{C}$, zone I). Then, sub-monolayer $1.5\text{V}/\text{TiO}_2$ and especially $1\text{V}/\text{TiO}_2$ catalysts lead to lower NO conversion.

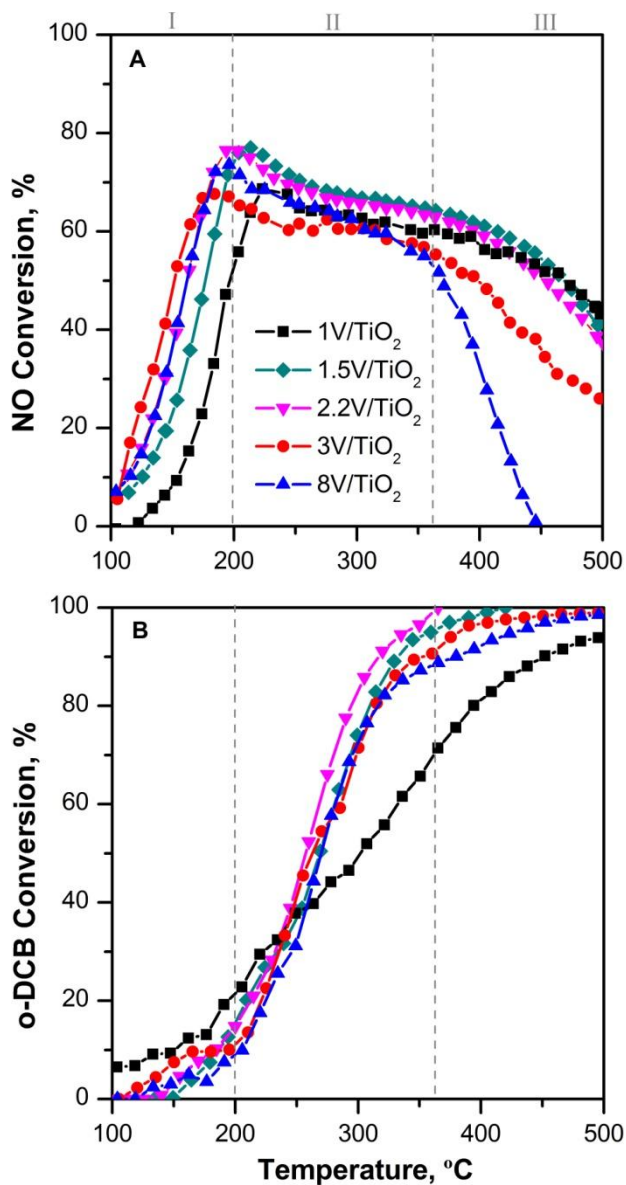


Figure 5.12: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over VO_x/TiO_2 catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $L_N/(h g)$).

However, 1V/TiO₂ catalyst leads to the highest o-DCB conversion below 240 °C (33%), but above this temperature it is the catalyst that shows the lowest o-DCB conversion. Above 240 °C o-DCB conversion is the highest over the 2.2V/TiO₂ catalyst, followed closely by the rest of the catalysts (except 1V/TiO₂). Thus, the catalytic performance is improved with vanadium loading up to a maximum which seems to be nearby the monolayer coverage in both reactions. Same tendencies are reported in the literature for NO reduction [40] and o-DCB oxidation [128, 150] reactions carried out separately. Therefore, this preliminary analysis of the ignition curves shows that each type of VO_x species contributes differently to overall activity.

Figure 5.13 shows the specific activity per vanadium atom in terms of TOF (Turn Over Frequency) as a function of VO_x surface density. Equation (5.2) has been used for calculating TOF, by assuming the first order reaction accepted in the literature for NO reduction [48, 147] and o-DCB oxidation [172, 173]. For NO reduction the TOF was calculated at 150 °C which is the lowest temperature of the so-called zone I, being free of parallel reactions, as confirmed in Chapter 4. For o-DCB oxidation the TOF was calculated at a temperature slightly lower than the ignition point (200 °C) and at a temperature slightly higher than the ignition point (300 °C).

—————
(5.2)

On the one hand, the TOF in the SCR reaction increases up to a maximum near monolayer coverage and then decreases drastically [40, 41, 169, 174]. This tendency reflects the highest activity of polymeric and/or square pyramidal species since the different characterization techniques suggest the highest contribution of these species near the monolayer.

On the other hand, in o-DCB oxidation at 200 °C, the TOF decreases as VO_x surface density increases, especially at the region of low surface density.

The TOF decrement suggests that the most isolated monomeric species are the most active [150]. At 300 °C, no big differences are observed between low loaded samples, but above 5 VO_x/nm^2 the downward trend is clear. In Chapter 4, the effect of temperature on the o-DCB oxidation rate determining step has been also suggested.

Thus, down below the activity results for both reactions are analyzed separately contrasting with the literature data in order to explain why polymeric and isolated species achieved the highest activity, in NO reduction and o-DCB oxidation, respectively.

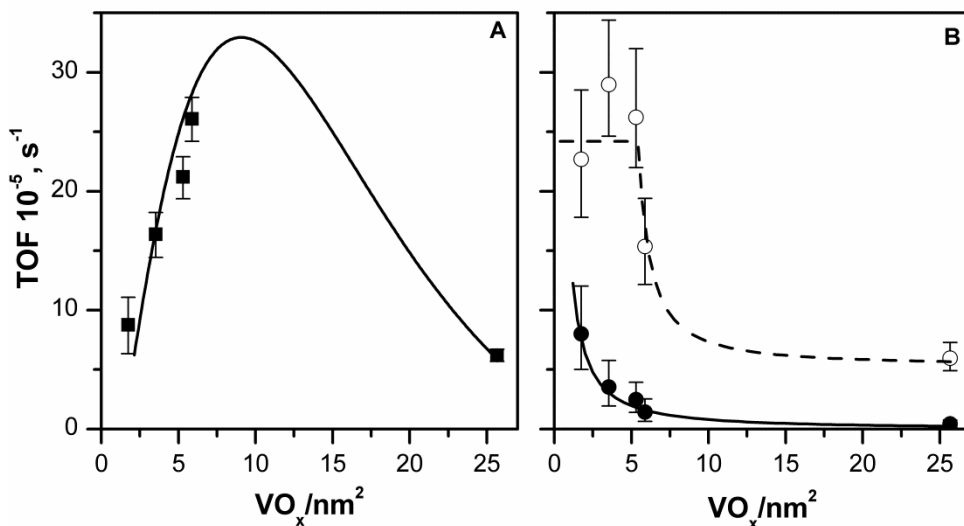


Figure 5.13: TOF for A) NO reduction (150 °C) and B) o-DCB oxidation (200 and 300 °C) in the simultaneous abatement over VO_x/TiO_2 catalysts.

5.2.1. REDUCTION OF NO

Obtained results in SCR reaction are in agreement with the literature. It is well accepted that polymeric species are the most active, but their role is still a matter of intense controversy. Some authors relate the higher activity of NO reduction to the higher Brønsted acidity [42, 141]. However, this fact

would not explain the highest activity of 3V/TiO₂ since 8V/TiO₂ is the catalyst with the highest B/L ratio (Table 5.4).

On the other hand, other authors [39-41] suggest that the superiority of polymeric species is due to the dual-site Eley-Rideal mechanism. This reaction mechanism involves two vanadium sites; a surface vanadia redox site and an adjacent non-reducible acid site, as previously shown in Figure 4.8. According to Topsøe [47], the activation of adsorbed ammonia on the V⁺⁵-OH Brønsted acid site by the reduction of the V⁺⁵=O redox site is the most likely rate determining step. Tronconi et al. [124] and Koebel et al. [172] suggest that the vanadium reoxidation is the key of standard SCR reaction. Nonetheless, the fact that two vanadium atoms are very close by in polymeric species as well as in two dimensional square pyramidal layers, could explain the highest activity of monolayer 3V/TiO₂ catalyst. According to dual-site mechanism, NH₃ needs two vanadium atoms as shown in Figure 5.14.

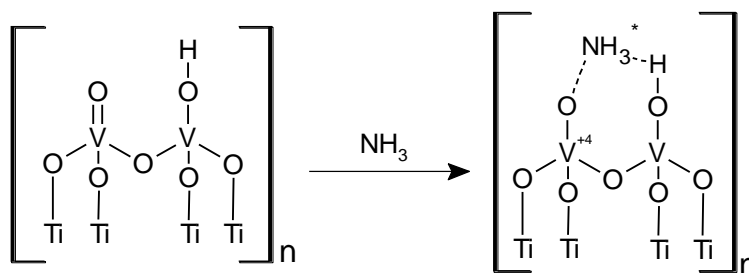


Figure 5.14: Scheme of NH₃ adsorption on polymeric (VO_x)_n species.

The kinetic data obtained in the *dDiNOx* reaction system and analyzed in the following paragraphs, support the hypothesis that more than one surface VO_x site may be involved in the rate determining step of NO reduction. The linear relationship found in the previous Section 5.1 between the number of surface VO_x species and the vanadium loading in the sub-monolayer region, allows for the quantitative determination of the number of surface active sites

involved in the rate determining step as suggested by Zaho and Wachs [97] for propylene selective oxidation over supported vanadium oxide catalysts.

For that, the kinetic expression for the rate of NO SCR reaction can be expressed as a function of surface VO_x density as (Eq. 5.3):

$$\text{-----} \tag{5.3}$$

For constant partial pressures of the reactants, temperature, and flow rates, equation (5.3) can be further simplified and linearized as (Eq. 5.4):

$$\text{-----} \tag{5.4}$$

where k' is the product of constant parameters, including rate constants and a function of reactants concentration.

The exponent n can be readily determined from the slope of the plot of: $\ln[-r_A \text{ (mol NO/(g s))}]$ vs. $\ln[\text{VO}_x/\text{nm}^2]$. Figure 5.15 shows such plot for the data of present work, together with data obtained in different research works with VO_x/TiO₂ catalysts [41, 142, 169]. All the plots yield slopes of $n=2.0-2.4$, which confirms the participation of two vanadium atoms in the SCR reaction [39-41]. Furthermore it is confirmed the little effect of o-DCB oxidation as side reaction, since plotted literature data were obtained in the absence of o-DCB oxidation.

The higher activity of polymerics than other type of species can confirm by the estimation of the apparent activation energy. The apparent activation energy is the sum of activation energies of several elementary steps. Thus, the decrease on the apparent activation energy could suggest the faster of the rate determining step. Figure 5.16-A shows the Arrhenius plot of data calculated

from equation (5.5), along with the fitting line ($R^2 > 0,98$), whose slope allows to estimate the apparent activation energy

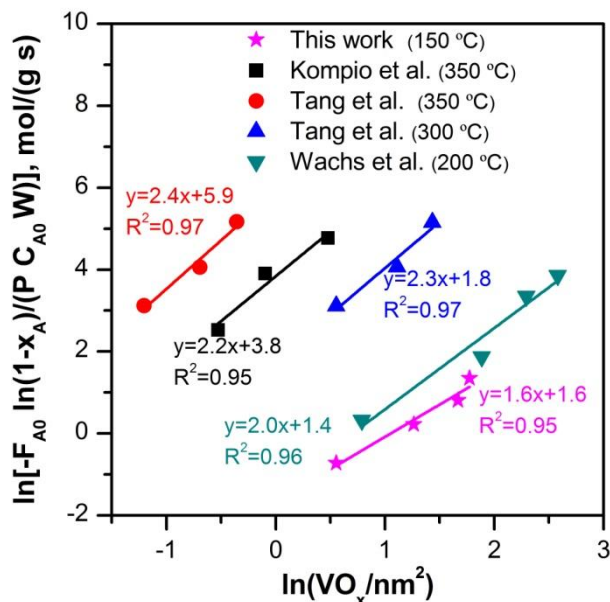


Figure 5.15: $\ln(-r_A)$ vs. $\ln(VO_x)$ of activity data from this work and literature [41, 142, 169] in NO reduction and over monolayer VO_x/TiO_2 catalysts.

(5.5)

The calculated apparent activations energies are represented versus surface density in Figure 5.16-B. It can be seen that the highest value of apparent activation energy is obtained with $1V/TiO_2$, which decreases drastically obtaining the lowest value with $3V/TiO_2$. Interestingly, the obtained tendency is inversely related to the TOF (Figure 5.13-A). Thus, it can be suggested that the activation of NH_3 adsorbed on a Brønsted acid site through an adjacent redox site [47] and/or the reoxidation of the redox site, are likely to accelerate in polymeric due to the proximity of the two vanadium atoms. The decrease of the apparent activation energy with the vanadium loading has

already been reported by Amiridis and Solar [175] in dry and SO_2 presence conditions.

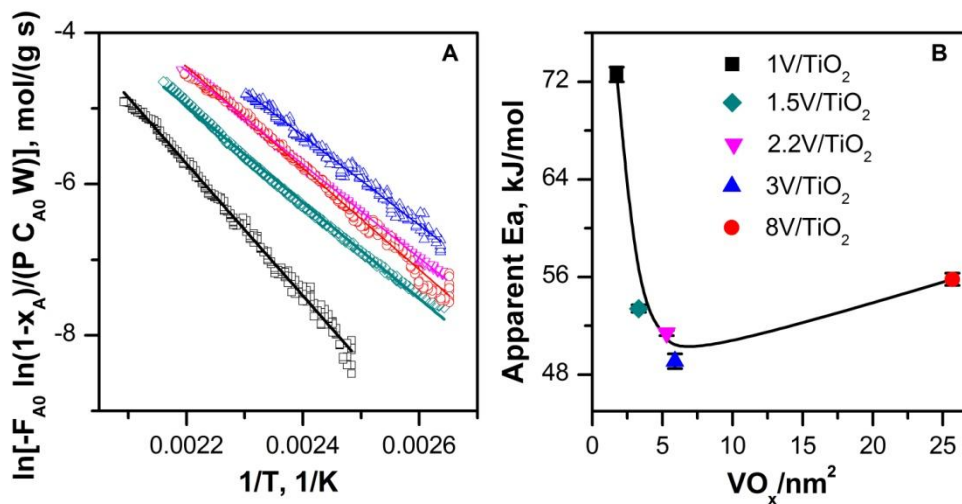


Figure 5.16: A) Arrhenius plot in NO reduction and B) apparent activation energy as a function of VO_x surface density over VO_x/TiO_2 catalysts.

Comparable values of activation energy in the range of 40–60 kJ/mol are reported in the literature for the SCR reaction with VO_x/TiO_2 catalyst [48, 147, 176]. Tronconi et al. [177] found activation energy of 94 kJ/mol for commercial SCR catalyst in agreement with the present results, since the commercial SCR catalyst usually contain low amount of VO_x (order of 1%) [43]. The high activation energy of 1V/TiO₂ could be also associated to the shortage of Brønsted type acid sites ($B/L=0.07$) and consequent adsorption of NH_3 on Lewis type acid sites [178, 179].

On the other hand, VO_x surface density does not show a big effect on the SCR range amplitude (zone I of Figure 5.12-A). However, the vanadium content does indeed impact in the loss of NO conversion (zone II and III of Figure 5.12-A). In Chapter 4 it has been confirmed that several parallel reactions occur at high temperature, among others; the unselective reaction

between NO and NH₃ to form N₂O (Eq. 4.2) and NH₃ oxidation to form NO (Eq. 4.6). The temperature at which the rate of undesired reactions overcomes the main SCR reaction heavily (interzone II to II), is lower as the surface density is increased. Particularly in the case of over-monolayer 8V/TiO₂ catalyst, at 450 °C NO conversions fell down to zero. In addition, in zone III, the rate of N₂O formation sharply increases with surface density (Figure 5.17). Besselmann et al. [80] also found the higher activity for NH₃ oxidation (to either N₂, N₂O or NO) of crystalline V₂O₅, than polymeric metavanadates and isolated VO₄ species, respectively.

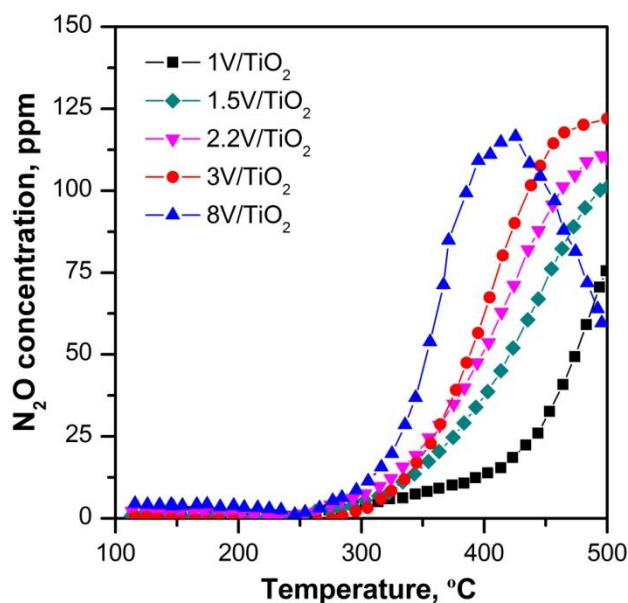


Figure 5.17: N₂O formation profile in the simultaneous abatement over VO_x/TiO₂ catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

N₂O formation rate is shown in Figure 5.17 and displays a peak at high temperature, which might be due to the lessening of the N₂O formation rate by the water [176]. The water present in the reaction medium is due to oxidation reactions, which are favored at high temperature.

5.2.2. OXIDATION OF o-DCB

As previously shown in Figure 5.13-B, the TOF of o-DCB oxidation decreases as vanadium content increases suggesting that the most isolated vanadium oxide molecule is the most active. Gannoun et al. [130] also found that the most dispersed monomeric species are the most reducible and consequently the most active species.

Schimmoeller et al. [128] comparing VO_x/TiO₂ catalysts ignition curves, concluded that V-O-V bonds sitting directly on the anatase are the most active bonds for o-DCB oxidation. However, if apparent TOF ($\ln(1-X_A)/(\%V)$) is calculated with their data and represented as a function of the vanadium content, result in a similar trend as shown in Figure 5.13-B is obtained. Krishnamoorthy et al. [131] observed a small decrease of TOF with increasing the vanadium content. However, their obtained values were similar to that estimates in this work; $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Then, these two works also support the higher activity of isolated species in o-DCB oxidation.

Unlike for SCR reaction (Section 5.2.1), the number of participating VO_x sites in o-DCB oxidation could not be estimated with the experimental data at *dDiNO_x* conditions because of the big effect of NO and NH₃ co-feeding (Chapter 4). Alternatively, literature data [126, 128, 131] of solely chlorobenzene oxidation over VO_x/TiO₂ catalysts were used to represent $\ln[-r_A \text{ (mol o-DCB/(g s))}]$ vs. $\ln[\text{VO}_x/\text{nm}^2]$ as shown in Figure 5.18. The three plots yield slopes of $n=0.6-0.9$, which can be rounded to the participation of one vanadium atom in the o-DCB oxidation.

In agreement with the obtained result, Wang et al. [126] in accordance with others [107, 127, 146] proposed a mechanism (detailed in previous Chapter 4 as Figure 4.9), with a unique vanadium atom participating in the o-DCB oxidation. Firstly, the chlorobenzene is nucleophilically substituted on V=O species and then it is attached by surface oxygen through an electrophilic

substitution to form chemisorbed species, which cracked and further oxidized to form the final products. Then, the isolated species lead to the highest reaction rate of the consecutive reaction stages.

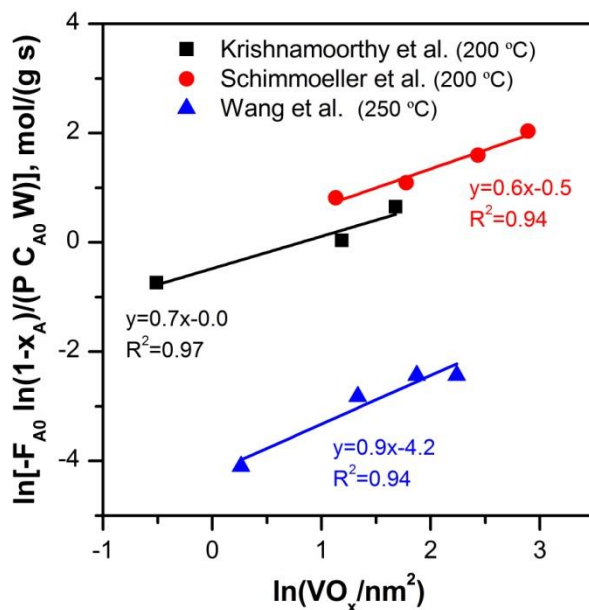


Figure 5.18: $\ln(-r_A)$ vs. $\ln(\text{VO}_x)$ of literature data in chlorobenzene oxidation and over VO_x/TiO_2 catalysts [126, 128, 131].

Although a unique vanadium site is participating in the o-DCB oxidation, its role can vary with temperature, as deduced from Figure 5.13-B. The TOF reduction with VO_x surface density is more pronounced at 200 °C than at 300 °C. In Chapter 4 it has been suggested that a redox step accelerated by the presence of NO_2 might be the rate determining stage at low temperature, while o-DCB adsorption on acid site would be at high temperature. Both redox and acidic properties worsen with increasing the vanadium loading, which is consistent with Figure 5.13-B.

The TOF decrement with the VO_x surface density at low temperature could be explained by a linear relationship between catalyst reduction

temperature and VO_x surface density (Figure 5.10-B). On the other hand, the profile of TOF vs. surface density at 300 °C, fits well with the acidic properties of each sample. Total acidity of sub-monolayer samples (1V/TiO₂, 1.5V/TiO₂ and 2.2V/TiO₂) is higher as surface density increases up to maximum, since above monolayer surface acidity sharply decays (Table 5.4). Lewis acidity also decreases with increase of surface density, particularly above 2.2 VO_x/nm², in line with TOF profile at 300 °C.

Another evidence supporting that the role of VO_x species depends on temperature, is the particular shape of the ignition curve obtained with different surface density samples (Figure 5.12-B). The inclination of them increases with surface density, particularly for sub-monolayer samples.

The ignition curve of 1V/TiO₂ sample shows the lowest slope, giving the highest o-DCB conversion at low temperature, but the lowest above all curves intersection. This sample is rich in monomeric VO₄ species with Lewis acidic nature, and these acid sites on isolated (Ti-O)_n-V=O species are an excellent nucleophiles [107, 127] to attack the chlorine position in the aromatic ring. By the increase of VO_x surface density and temperature, the acidity and especially the Lewis acidity decreases and therefore the o-DCB activity too. Adsorption of o-DCB and even PCDD/Fs occurs at room temperature [127, 180], so the nucleophilic substitution of o-DCB does not seem to be the rate limiting step at low temperature.

After the nucleophilic attack, an electrophilic substitution takes place that leads to form surface aromatic intermediates. According to FT-IR analyses, [107, 127] the aromatic surface intermediates such phenolates and maleates, are quite stable on the surface and the oxidation of those intermediates are reported to be the kinetically significant step [104, 107]. Thus, the improvement of o-DCB conversion with NO and NH₃ co-feeding at low temperatures (Chapter 4) suggests that N₂O accelerates the kinetically limiting step in the *dDiNO_x* process at low temperature, through two possible

ways: (i) by acting on the oxidation of the aromatic ring or (ii) by enhancing the reoxidation of the vanadium.

If the intermediates oxidation is the rate determining step and they directly react with gas-phase oxygen, the apparent reaction order of oxygen would be close to first order. However, by Figure 4.17 it has been concluded that oxygen inlet concentration has a small effect on o-DCB [126]. Therefore, surface oxygen species are expected to be the responsible for aromatic oxidation. Finocchio et al. [62] analyzing the FT-IR spectra of $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst heating in the presence of o-DCB and without oxygen found adsorption bands associated to carboxylate and carbonate species formed by aromatic ring oxidation between 200 °C and 300 °C. Those broad bands reached the maximum intensity around 350 °C and then, they reduced in intensity while another component assigned to phenate and chlorophenate increased. The various intermediates found at different temperature range imply the participation of different surface oxygen species and suggests its variation on the reactivity with temperature.

Furthermore, several research works [134, 135] confirmed that the activity and especially selectivity of VO_x based catalysts for selective oxidation improve by the use of N_2O as oxidizing agent, instead of strongest oxidant O_2 , because N_2O adsorption generates more active oxygen species. Therefore, although it is reasonable to think that NO_2 accelerates the vanadium oxidation step, the high activity of VO_x/TiO_2 catalysts at low temperature could also be associated to the formation of specific surface oxygen species that enhance intermediates oxidation reactions.

On the other hand, the sharper ignition curves of high vanadium loaded samples, and consequently higher o-DCB oxidation activity at high temperature (Figure 5.12-B and Figure 5.13-B), is associated to the higher oxygen mobility in polymeric and crystalline VO_x species [139]. The acidity of these species is lower and Brønsted type, expecting a change on o-DCB

adsorption sites from Lewis to Brønsted acid sites with temperature. Albonetti et al. [125] also suggested that Brønsted acidity plays a role in the oxidation of *o*-DCB over TiO_2 -based catalysts. They found a direct relationship between the DCMA (dichloromaleic anhydride) selectivity and Brønsted acidity. Product distribution analysis of the reactions presented in this chapter, confirms the increase of DCMA formation with the Brønsted acidity. DCMA formation was only detected over $3V/TiO_2$ and $8V/TiO_2$ catalysts and their concentrations were about 20 and 55 ppm at most ca. 300 °C, respectively. In addition, maleic anhydride production was also detected on $8V/TiO_2$ sample.

The formation of this type of chlorinated aromatic intermediates, suggests that adsorption of *o*-DCB occurs through the carbon substituted with hydrogen, instead of through chlorine, as it is illustrated in Figure 5.19. This possibility has been already proposed by other authors [180, 181], for the oxidation of pentachlorobenzene by $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ catalyst. Hence, the participation of Brønsted acid sites on the *o*-DCB adsorption over high loaded catalyst is concluded. This fact, explains even better the decay of the catalytic performance in the presence of NH_3 due to reactant competition for the Brønsted acid sites (Chapter 4).

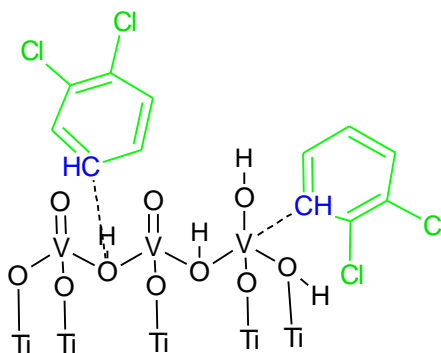


Figure 5.19: Scheme of *o*-DCB adsorption through chlorinated and nonchlorinated atom.

This change in the reaction mechanism is confirmed by comparing the apparent activation energies. Figure 5.20 shows the Arrhenius plot assuming the first order reaction (Eq. 5.5) [172, 173]. Over 1V/TiO₂ the Arrhenius plot shows a linear trend in the whole range of temperature (100–500 °C), but in the case of higher loaded samples, three zones could be differentiated, low, medium and high temperature. Only data at the medium range (180 and 350 °C) have been used for linear regression. The lower slope at high temperature range (> 350 °C) is common when the mass transfer controls the reaction rate [140, 163]. The absence of mass transfer limitation over 1V/TiO₂ is probably due to its high specific area and pore volume (Table 5.1) and lower reaction rate. The lower slope at the low temperature range (< 180 °C) could be due to a change of the rate determining step with temperature [182], as explained above.

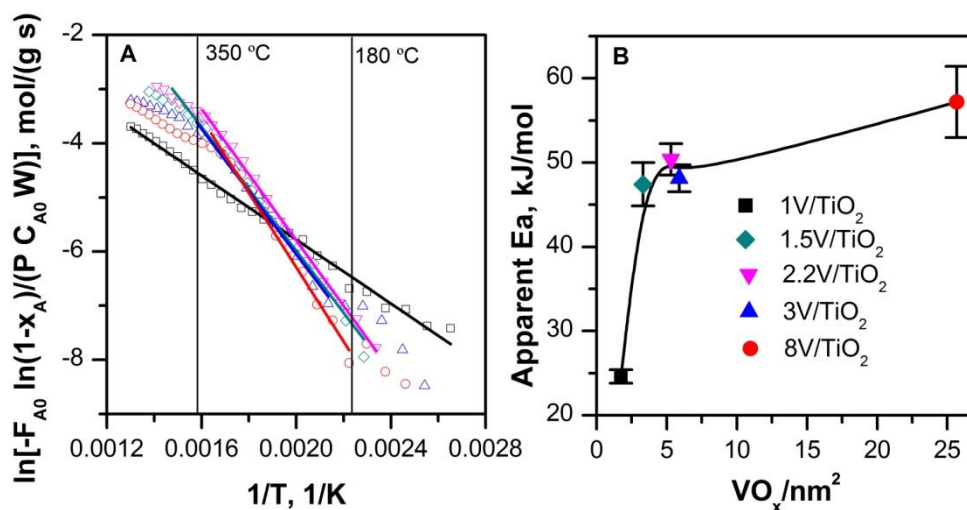


Figure 5.20: A) Arrhenius plot in o-DCB oxidation over VO_x/TiO_2 catalysts and B) apparent activation energy as a function of VO_x surface density.

The lower activation energy (24.5 kJ/mol) over 1V/TiO₂ confirms the particular reaction mechanism over monomeric VO_4 species. The samples close to monolayer coverage, show similar value around 40 to 50 kJ/mol,

which agree with data in the literature [104]. Krishnamoorthy et al. [146] did not obtain notable differences on the activation energy values in the range 40-55 kJ/mol varying the vanadium over Al₂O₃ support in the range of 30-60% of the monolayer either. The further vanadium loading leads to slightly higher activation energy. Lichtenberger and Amiridis [107] reported the value of 82 kJ/mol for o-DCB over 3.6 wt.% V₂O₅/TiO₂ catalysts.

5.3. PROPOSAL OF A REACTION MECHANISM FOR *dDiNO_x* PROCESS OVER VO_x/TiO₂

Based in the conclusions and evidences above presented, a reaction mechanism for the *dDiNO_x* process will be discussed in the following paragraphs. It has been confirmed that the rate limiting step depends on both the reaction temperature and the VO_x surface density. Therefore, two possible reaction mechanisms are presented depending on the reaction temperature, in which the role of each VO_x species is described.

The NO reduction takes place at lower temperature than o-DCB oxidation, but this divergence becomes smaller as vanadium content decreases. Isolated tetracoordinate VO₄ species are formed at low vanadium loads, over which the strength and the abundance of Lewis type acid sites lead to fast o-DCB adsorption and consequently high o-DCB conversion. The reducibility of isolated monomeric species is the highest, so the electrophilic substitution of adsorbed molecule occurs easily too. In addition, according to the apparent activation energy, the reaction intermediates formed over monomeric VO₄ are less energetic than ones formed on Brønsted acid sites, which could be associated to the specific activity of surface oxygen species formed in the presence of NO₂. Besides, NO₂ could also take part accelerating the vanadium reoxidation stage.

The effect of the temperature on o-DCB oxidation reaction has been also suggested. The polymeric and crystalline species are mainly Brønsted type acid sites, and at high temperature o-DCB is adsorbed on these acid sites through hydrogenated carbon instead of through chlorinated, giving aromatic partial oxidation products, such as DCMA, as a byproducts. This competition for the adsorption sites is the reason for the lower conversion of NO and o-DCB at high temperature, comparing with the conversion in independent reactions. The scheme shown in Figure 5.22 reflects the dispute of both reactions at high temperature.

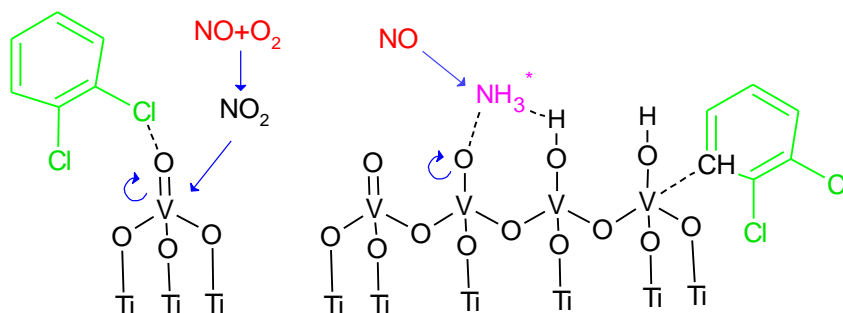


Figure 5.22: Scheme of $dDiNO_x$ reaction mechanism at high temperature.

Thus, vanadium loading and hence the nature of predominant VO_x species perform a critical role in the mechanism of each reaction of $dDiNO_x$ process, affecting the so called temperature working window (temperature range within the conversion of both NO and o-DCB is higher than 60%). The working window is shifted to lower temperatures as the VO_x surface density is increased, due to both higher NO and o-DCB conversions. However, the SCR selectivity is markedly lower. Then an intermediate value of $6 VO_x/nm^2$ might be the optimum.

Chapter 6

ROLE OF WO_x AS PROMOTER IN VO_x/WO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB

Capítulo 6

FUNCIÓN PROMOTORA DEL WO_x EN CATALIZADORES $VO_x/WO_x/TiO_2$ PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO Y o -DCB

ABSTRACT

En el presente capítulo se estudia el catalizador $VO_x/WO_x/TiO_2$ donde se ha variado la cantidad de vanadio y wolframio, con el fin de explicar el efecto promotor de WO_x . Mediante técnicas de caracterización como XRD, Raman, UV-Vis, H_2 -TPR, NH_3 -TPD y FT-IR de piridina adsorbida se ha confirmado la similitud entre ambas especies (VO_x y WO_x), lo que dificulta la adecuada caracterización. Aún así, se ha observado un aumento de la acidez y un efecto de WO_x en la formación de especies VO_x tanto monoméricas como poliméricas. Se ha encontrado un efecto parcial entre la formación de especies VO_x y el área disponible para su dispersión por debajo de la monocapa, siendo casi despreciable el efecto de WO_x por encima de ella.

Los ensayos de actividad han permitido concluir que existe un contenido óptimo de WO_x dependiente de la carga de vanadio. Además, el WO_x puede actuar como centro ácido tanto en la reducción de NO como en la oxidación de o -DCB. Este hecho explica la disminución del número de átomos de VO_x que participan en la reacción SCR. Se propone que las especies monoméricas dispersas en las proximidades del WO_x actúan como si fueran poliméricas, resultando la adsorción en el centro WO_x adyacente.

6. ROLE OF WO_x AS PROMOTER IN VO_x/WO_x/TiO₂ CATALYST FOR THE SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB

In Chapter 5 the active VO_x species for the simultaneous abatement of NO and o-DCB have been identified. VO_x/TiO₂ samples with different types of VO_x species were prepared and it was found that polymeric species are the most active for the SCR reaction because the participation of two vanadium atoms in the reaction mechanism while monomers are the most actives for o-DCB oxidation.

The next step in researching the viability of commercial SCR VO_x/WO_x/TiO₂ catalyst and the goal of the present chapter is to determine the role of WO_x as promoter in the simultaneous abatement of NO and o-DCB. The promotional effect of WO_x and MoO_x doping has been already confirmed in Chapter 4 (Section 4.2.3), but there is still no general agreement in the literature for NO SCR, about the reason why such promotion occurs. There are two main hypotheses.

The first one is that the enhancement of VO_x/TiO₂ sample catalytic activity due to WO_x and MoO_x, or even sulfated TiO₂ in the SCR reaction is because of the formation of additional Brønsted acid sites [42, 141]. The second hypothesis is that promoters influence the dispersion of surface VO_x species, improving the formation of more active polymeric species. Dong Guo-Jun et al. [46] found a direct relation between the formation of polymeric species due to enhancement of the precursor solution acidity and the SCR activity. Wenchao Yu et al. [45], also related the higher activity of wet-impregnated VO_x/WO_x/TiO₂ vs. dry-impregnated due to higher contribution of polymeric vanadia species in the former. It should be mention that recently, other hypothesis have arisen, e.g., Kompio et al. [142] published that the promoting effect of WO_x is due to the formation of a surface oxide

phase with intimate mixing between vanadium and tungsten, while Zhang et al. [183] found that WO_x could interact with TiO_2 to improve the electron transfer and also improve the formation of reduced VO_x . Moreover, to the best of our knowledge, there is no comprehensive research work on reliable differences between the dispersed VO_x and WO_x species.

The work presented in this chapter was started in the R&D department of Haldor Topsøe A.S (Lyngby, Denmark), during my research stay from April to June in 2015. Haldor Topsøe is a world leading company in the production of heterogeneous catalysts and in the design of process plants based on catalytic processes. Furthermore, Haldor Topsøe conducts research and development of new catalyst in-house and in collaboration with leading university groups all over the world. Haldor Topsøe believes that the massive focus on fundamental research is a successful strategy in order to provide catalysts for the future. In this regard Haldor Topsøe is also interested in determining the role of WO_x on NO SCR reaction, which was the goal I focused to in my research stay, taking advantage of their expertise in spectroscopic techniques. The results and conclusions were extended to the core subject of this thesis: the simultaneous abatement of NO and o-DCB.

To achieve the proposed goal, ternary $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts varying the vanadium and tungsten loadings were prepared. Thus, the chapter is divided in to three sections. Firstly, the effect of WO_x doping on the distribution of VO_x species and identification of acid sites is shown. Special attention to the distinction of species VO_x and WO_x by spectroscopic analysis will be given. Secondly, the role of WO_x doping on single SCR of NO is analyzed, and lastly, the role of WO_x doping is extended to the simultaneous abatement of NO and o-DCB.

6.1. CHARACTERIZATION OF VO_x AND WO_x SPECIES

The first task was a deep characterization of ternary VO_x/WO_x/TiO₂ catalysts. Since part of the present chapter has been done during the short research stay in Haldor Topsøe A.S company, two set of catalysts prepared in UPV/EHU's (Table 6.1) and Haldor Topsøe's (Table 6.3, Section 6.2) laboratories were characterized. However, discussion and conclusions arisen from the characterization of a series of samples prepared in UPV/EHU's laboratory will show only, for reasons of brevity, since the characterization of the samples prepared in Haldor Topsøe's laboratories led to the same conclusions.

Textural properties

As Table 6.1 shows two subgroups of catalysts can differentiate; low and high vanadium content catalysts. 1V/TiO₂ and 3V/TiO₂ catalysts were chosen as reference catalysts because they were found in Chapter 5 to be the representative of monomeric and polymeric VO_x species, respectively. A series of three samples by increasing tungsten content from 3 wt.% to 12 wt.% were prepared from each reference sample. Low VO_x coverage catalysts (1V) surface areas are higher than high VO_x coverage catalysts (3V) since a linear loss of BET surface area with the vanadium loading has been previously found over WO_x free VO_x/TiO₂ samples (Table 5.1). Noteworthy, that as in VO_x/TiO₂ catalysts, the main BET surface drop took place when 12 % tungsten were added due to a formation of big WO₃ crystallites as it is confirmed by XRD and spectroscopic techniques.

The fact that the specific surface area is not constant, leads to an increase of VO_x surface density by WO_x addition (Eq. 5.1). 1V catalysts surface density varied from 1.7 to 2.4 VO_x/nm² whereas 3V catalysts from 5.9 to 8.0 VO_x/nm². In Chapter 5, it has been proven that distribution of different types of VO_x species on TiO₂ depends on VO_x surface density. In the case of

ternary oxide samples, since two metallic oxides (VO_x and WO_x) are spread on the surface of TiO_2 , undoubtedly there is less surface available for each metal oxide (Figure 6.1). Then, the calculation of the VO_x surface density requires to take into account the fraction of the surface occupied by WO_x and vice versa.

Table 6.1: UPV/EHU's $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts chemical composition and textural properties.

Sample	V wt. %	W wt. %	S_{BET} m^2/g	VO_x n m^{-2}	WO_x n m^{-2}	VO_x^* n m^{-2}	WO_x^* n m^{-2}
<i>UPV/EHU Low vanadia coverage</i>							
1V/Ti	1.0	---	68	1.74	0.00	1.74	0.00
1V/3W/Ti	0.98	3.51	62	1.87	1.85	3.17	2.43
1V/6W/Ti	1.02	6.04	61	1.98	3.22	6.96	4.32
1V/12W/Ti	1.16	11.97	57	2.41	6.90	-4.52	9.97
<i>UPV/EHU High vanadia coverage</i>							
3V/Ti	2.94	---	59	5.89	0.00	5.89	0.00
3V/3W/Ti	3.08	3.79	53	6.87	2.35	14.37	19.70
3V/6W/Ti	3.22	6.75	52	7.32	4.28	152.31	69.71
3V/12W/Ti	3.11	10.70	46	7.99	7.62	-11.53	-308.19

The VO_x theoretical monolayer coverage is around $7.8 \text{ VO}_x \text{ atoms/nm}^2$ [184] whereas for WO_x it is $4.5 \text{ WO}_3/\text{nm}^2$ [157]. This means that VO_x molecules (black, Figure 6.1) occupy 0.13 nm^2 while (grey, Figure 6.1) is 0.22 nm^2 . Thus, the corrected surface density of VO_x (VO_x^*) and WO_x (WO_x^*) are calculated according to equations (6.1) and (6.2) and the meaning of the corrected parameters is described in Figure 6.1-B. This strategy or correction assumes that the dispersion of the metal depends only on the physical properties of the catalyst; i.e. WO_x only has a crowding effect on VO_x dispersion, and no reaction between the two metal oxides is present.

(6.1)

(6.2)

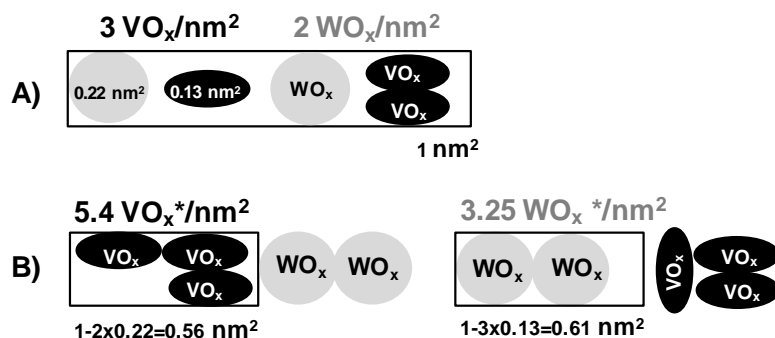


Figure 6.1: Scheme of VO_x and WO_x A) surface density of ternary samples B) corrected surface density of ternary samples.

Although low vanadia coverage 1V catalysts surface densities are by far lower than the theoretical monolayer value ($7.8 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$), the corrected surface densities show that the addition of WO_3 leads to form almost the monolayer catalyst when 6% of tungsten is added. Then, with 12% of tungsten the monolayer value of WO_x ($4.5 \text{ WO}_x/\text{nm}^2$) is exceeded and hence the VO_x corrected value is negative, which means that over-monolayer catalyst is obtained due to high WO_x content. On the other hand, monolayer value is already exceeded when 3% of tungsten is added to 3V/ TiO_2 catalyst. The fact that both VO_x and WO_x surface coverage values are higher than the corresponding dispersion limits values makes the corrected values negative for 3V/12W/ TiO_2 catalyst. Obviously, this is a formal value only and since both tungsten and vanadia form nanocrystalline clusters above monolayer coverage the model becomes somewhat inadequate above W+V monolayer coverage.

XRD patterns of ternary $VO_x/WO_x/TiO_2$ samples are shown in Figure 6.2. All the catalysts show no lines assigned to crystalline V_2O_5 evidencing VO_x species high dispersion even when VO_x corrected surface density is

significantly higher than the theoretical monolayer value. Contrarily, crystalline WO_3 diffraction peaks (Table 2.1) are shown on 1V/12W/Ti, 3V/6W/Ti and 3V/12W/Ti patterns. It should be pointed out that although the corrected WO_x surface density of the 3V/3W/Ti catalyst ($19.7 \text{ WO}_x / \text{nm}^2$) is higher than 1V/12W/Ti ($9.97 \text{ WO}_x / \text{nm}^2$), crystals detectable by XRD were not formed in the former. Wang et al. [185] also suggested that the vanadium loading appeared to exert little influence on the dispersion of crystalline WO_3 . This fact reflects the absence of linear relation between WO_x dispersion and the corrected surface density, probably since the tungsta, in contrary to vanadia, is not surface mobile at the temperatures used for these samples. In other words, vanadia is more likely to reassemble according to the remaining surface area not occupied by tungsta, and thus obey the proposed model. However, in addition to physical interactions, chemical interactions between V, W and Ti metals might also be speculated to exist and alter the metal dispersion [183].

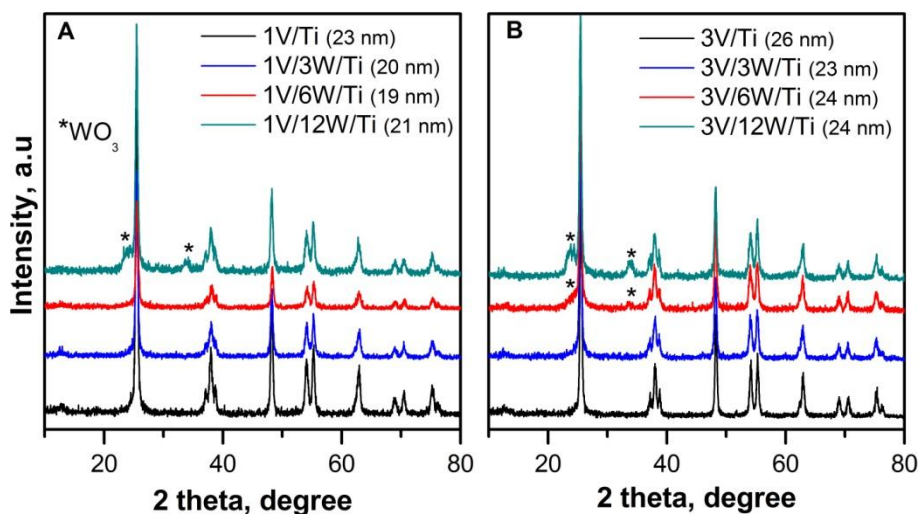


Figure 6.2: XRD patterns of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts.

The impregnation of WO_x leads to a slight decrease of anatase crystalline size, as shown in brackets in each legend. This fact confirms the WO_x stabilization effect on anatase [186] since the opposite effect, that is, enlargement of the particle size by vanadium addition, has been found previously.

Spectroscopic analysis

VO_x and WO_x species identification is usually done by Raman and UV-Vis spectroscopy techniques. Systematic investigations are reported for the identification and quantification of the local structure of VO_x [165, 166] and WO_x [187]. However, to the best of our knowledge, there is not a complete research work in which both VO_x and WO_x are supported together on the surface and systematically analyzed, probably because the similarity of the structures makes the results interpretation quite complex. Therefore, in order to distinguish species of VO_x from WO_x, and to determine if the presence WO_x alters the distribution of VO_x, the following samples have been analyzed by Raman (Figure 6.3). On the one hand, a sample with only vanadium oxide (V/Ti); on the other hand, a sample with only tungsten oxide (W/Ti); the corresponding spectra have been summed up (V/TiO₂+W/TiO₂); and finally the spectra of a bimetallic sample (V/W/Ti) has been obtained and compared. The analysis was done twice, by using different metal loading low and high (1 and 3% V₂O₅).

In a similar way to VO_x/TiO₂ (Table 2.3), the samples of dehydrated WO_x/TiO₂ present a sharp band associated to W=O bond of isolated WO_x ca. 1010 cm⁻¹, a broad Raman band ca. 930 cm⁻¹ often assigned to the asymmetric stretch of the binding W-O-W bond, a broad band ca. 830 cm⁻¹ characteristic of W-O-Ti stretching and finally sharp bands at 680-715 and 805 cm⁻¹ at high WO_x surface densities related to crystalline WO₃ particles [99, 188, 189]. In addition, the shoulder of anatase intense Raman and ca 650-680 cm⁻¹ previously related to V-O-V bonds is also observed over

binary W/Ti samples spectra. Thus, the differentiation between the VO_x and WO_x Raman bands is a rather difficult task, unless their respective bands are sharp.

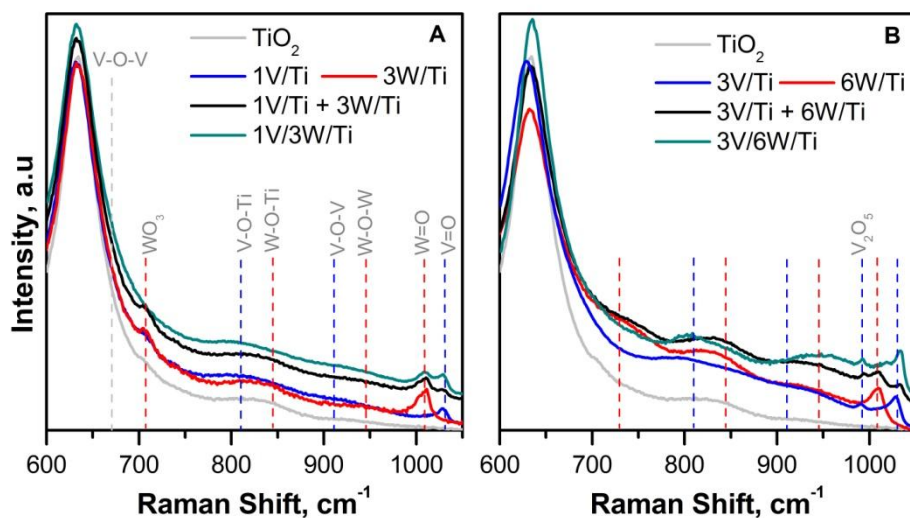


Figure 6.3: Raman spectra of A) low and B) high loading binary VO_x/TiO_2 , binary WO_x/TiO_2 and ternary $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ samples.

The sum of the binary VO_x/TiO_2 and WO_x/TiO_2 spectra does not fit completely spectra of ternary $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts, neither at low nor high metal loadings. In both cases the intensity of $\text{W}=\text{O}$ band is notably lower for the ternary $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ than for the sum of binary oxide's spectra. Contrarily, the intensity of $\text{V}=\text{O}$ ca. 1030 cm^{-1} is higher for the ternary $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ than for the sum of binary oxide's spectra. This fact indicates that although the Raman bands associated to vanadyl ($\text{V}=\text{O}$) and wolframyl ($\text{W}=\text{O}$) are distinguishable, it is not possible to obtain a semi-quantitative result, since there is no linear combination between mass and intensity. Interactions between the metals may distort the local environment of the species, resulting on changes in the Raman shifts.

Figure 6.4 shows the Raman spectra of all prepared samples after subtraction of the pure titania's spectrum. Despite of same vanadium content, in both low (1V) and high (3V) vanadium loading catalysts, the intensity of the vanadyl Raman band (ca. 1030 cm^{-1}) is almost the same in the three promoted catalysts and is higher than the corresponding unpromoted sample. Over binary VO_x/TiO_2 catalysts, a linear relationship has been found between the vanadium content and the vanadyl band intensity which could suggest that formation of dispersed species (either isolated or polymeric) is promoted. However, contrarily to the expected VO_4 polymerization due to WO_x addition [157, 189], the vanadyl band slightly moves to lower Raman shift as WO_x content is increased. These two facts could be explained by the increase of monomeric species contribution in agreement with the analysis of acidic properties discussed below. In this regard, Kompio et al. [142] suggested the disruption of too large surface VO_x species by WO_x addition. However, it cannot rule out the existence of strong interactions between both metals or even solid solutions formation as e.g. suggested by Sun et al. [141].

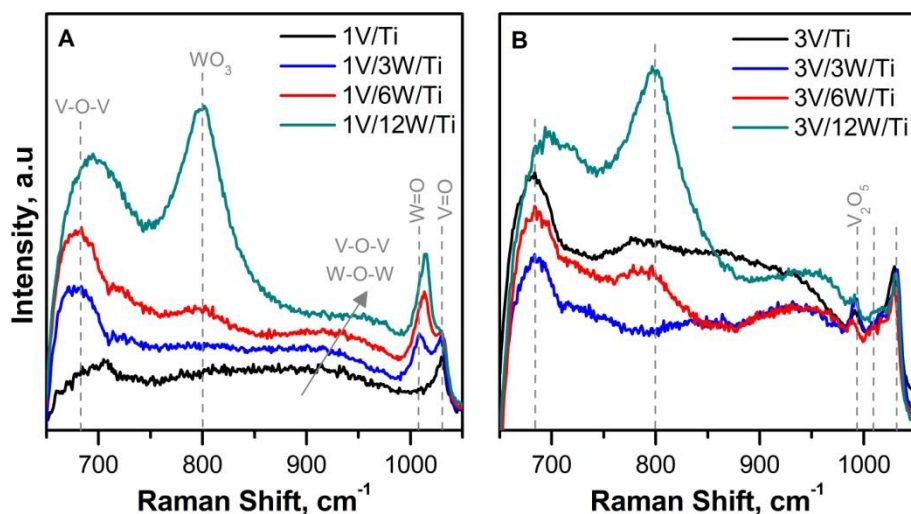


Figure 6.4: Raman spectra of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts. The contribution of TiO_2 is subtracted from each gross spectrum.

On the other hand, in the case of low 1V/W/Ti samples, the band at 1010 cm^{-1} associated to W=O bond is slightly moved to higher Raman shift might be due to polymerization of isolated WO_x species [188]. Accordingly, the Raman band associated to polymeric species by the classical assignment [40, 97-99], either to W-O-W or V-O-V bonds (ca. 930 cm^{-1}) increases. At high tungsten loadings, the bands at $650\text{-}700$ and 805 cm^{-1} increase notably. The former has been associated to an additional evidence of V-O-V bond in Chapter 5 in agreement with recent publications [159, 160], while the later is related to crystalline WO_3 species. In the same way, the spectra of 3V/W/Ti samples show an increase of these two bands. Thus, if the hypothesis proposed for V-O-V new assignment holds, this result imply a crowding effect both on 1V and 3V sample series, since the near 700 cm^{-1} band clearly increases both with tungsten (Figure 6.4) and with vanadium (Figure 5.6-B) contents. The effect appears relatively more dramatic for 1V/ TiO_2 system, which in fact would be in line with the UV-vis and activity results reported below.

As in Raman spectroscopy, the first task for UV-Vis spectroscopy is the identification of the different adsorption bands. Physical mixtures of $\text{V}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2$ and WO_3+TiO_2 were characterized in order to identify the characteristic bands of crystalline V_2O_5 and WO_3 (obtained by thermal decomposition of the nitrate salts), as shown in Figure 6.5-A. The spectra of binary 3V/ TiO_2 and 3W/ TiO_2 catalysts prepared by impregnation, are compared in Figure 6.5-B to distinguish the dispersed VO_x and WO_x species. Figure 6.5-C and D show the corresponding first derivative spectra to better identification of the absorption bands.

The adsorption band of crystalline WO_3 is obtained at lower wavelengths than crystalline V_2O_5 , 430 and 500 nm, respectively [99, 166]. Then, very distinguishable minimums are observed in the first derivative spectra (Figure 6.5-C): the first one is associated to anatase and it is obtained at 360 nm, while the following peaks are related to crystalline WO_3 and V_2O_5 .

In the same way, the impregnation of 3% metal leads to a widened the adsorption band corresponding to anatase, more severally in the case of 3V/TiO₂ than in the case of 3W/TiO₂, due to lower adsorption edge of WO_x species [183, 190]. Some authors [183, 191] reported that the addition of WO_x species to TiO₂ scarcely varies the adsorption edge of TiO₂ because the CT of tungsta are superimposed on the band of bulk titania. However, as it has confirmed the contribution of WO_x on W/Ti samples spectra, the ternary VO_x/WO_x/TiO₂ catalysts spectra will be analyzed considering the three metals; V, W and Ti.

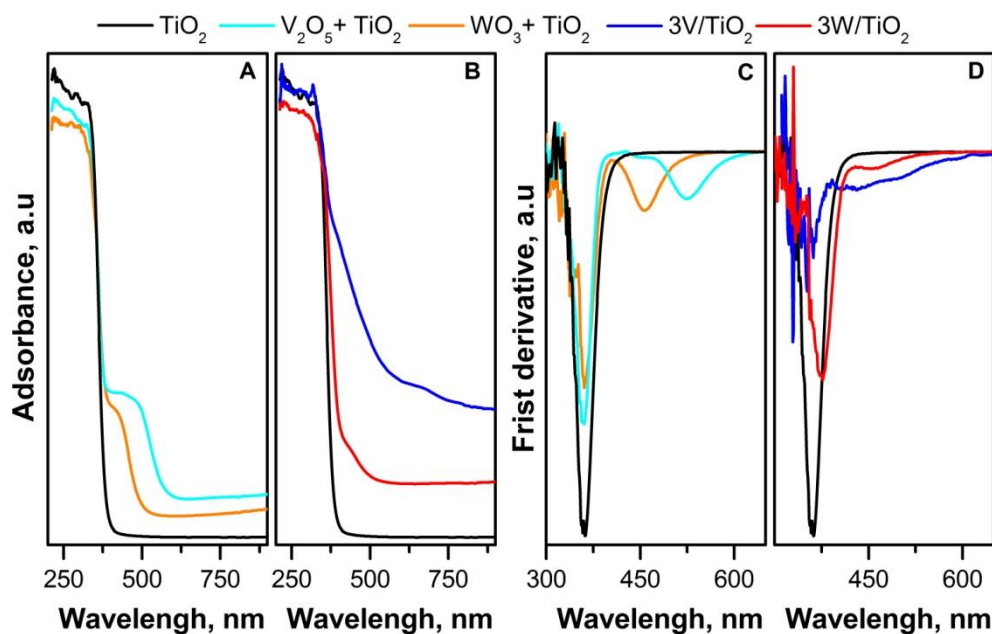


Figure 6.5: UV-Vis spectra of A) physical mixture $V_2O_5+TiO_2$ and WO_3+TiO_2 and B) impregnated VO_x/TiO_2 and WO_x/TiO_2 samples. C, D) The corresponding first derivative spectra.

A detailed analysis of the first derivative spectra gives rise to a very useful information used later (Figure 6.5-D). The lower adsorption edge of disperse WO_x species leads to shift the former minimum, previously

associated to anatase, to higher wavelength (380 nm). Contrary, the dispersed VO_x species lead to decrease in intensity and in wavelength. The characteristic adsorption bands of VO_x extensively discussed along the Chapter 5 are obtained at higher wavelength: a plateau due to isolated VO_x in the range 380-400 nm, a weak minimum related to square pyramidal species (430 nm), a peak associated to octahedral V_2O_5 crystallites (470 nm) and d-d transitions of V^{4+} in the range 500-600 nm are observed.

The co-impregnation of both metals leads to a combined spectra in which the prevailing adsorption band is shifted to higher wavelength as WO_x content is increased over 1V/W/Ti (Figure 6.6-A). However, the adsorption band hardly changes for the samples with 3% V (Figure 6.6-B). Once again it is confirmed the low effect of WO_x addition on the properties of 3V/ TiO_2 catalysts. The widening of the 1V/ TiO_2 sample adsorption band due to WO_x doping could be due to two reasons: i) increase of WO_x content and consequently CT of $\text{O}^{2-}-\text{W}^{6+}$ and/or ii) effect of WO_x on VO_x species formation.

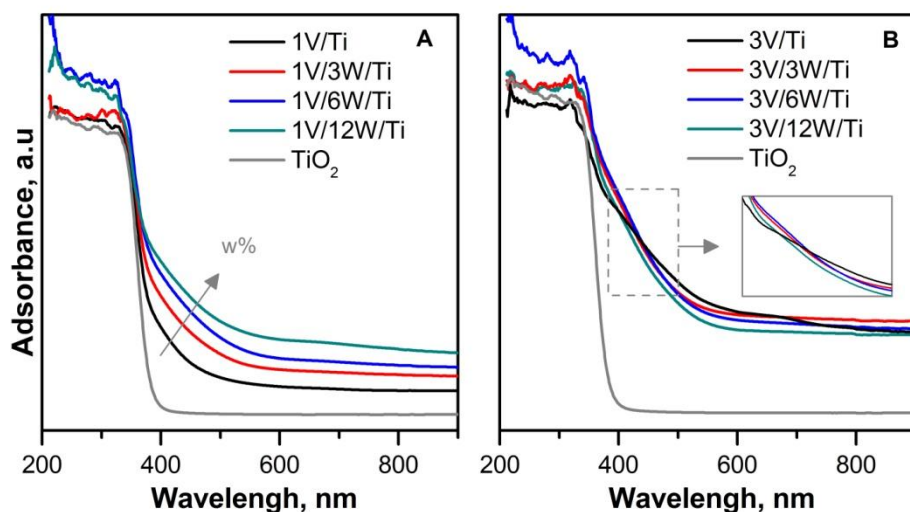


Figure 6.6: UV-Vis spectra of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts.

With the aim of discerning between the two hypotheses, the first derivative spectra are analyzed in Figure 6.7. The addition of WO_x in any case, shifts the first minimum associated to anatase to lower wavelength, as in the case of binary VO_x/TiO_2 samples, confirming that WO_x affects on VO_x species formation. WO_x addition also avoids the formation of square pyramidal species, characterized by CT band at 430 nm and d-d transitions of V^{+4} at 550 and 568 nm. Thus, the promotional effect of WO_x associated to the lower oxidation state of vanadium as suggested by [57, 183] is discarded. They identified reduced VO_x species by XPS regardless the in situ reduction of V^{+5} under high vacuum [87].

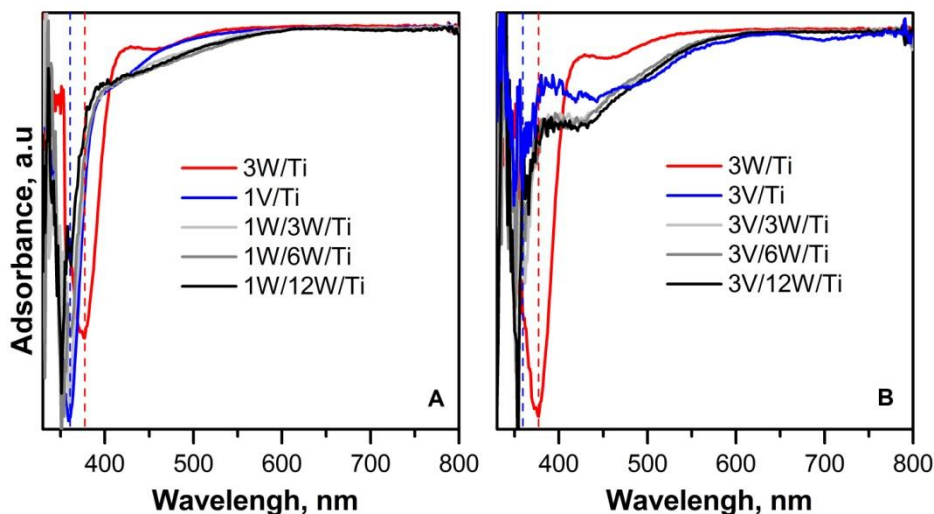


Figure 6.7: First derivative of UV-Vis spectra of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts.

Hence, it is evident that the differentiation of VO_x from WO_x , and vice versa, is difficult even by spectroscopic techniques. However, it has been possible to confirm that the addition of WO_x affects to the distribution of VO_x species, mainly in the case of low loaded 1V/W/Ti catalysts. Raman suggests the formation of monomeric VO_4 species. In addition, the enhancement of

polymeric VO_x species is suggested by UV-Vis and partly backed up by Raman spectroscopy if the ca 700 cm⁻¹ peak is taken as the V-O-V contribution.

Redox properties

As it has been concluded in Chapter 5, redox properties are closely linked to surface VO_x species, so H₂-TPR measurements helped to complement the conclusion raised from the spectroscopic findings. The reduction profiles of ternary VO_x/WO_x/TiO₂ samples are shown in Figure 6.8 and two main reduction peaks can be distinguished: the low associated to vanadium and the high temperature to tungsten. Clearly, the addition of WO_x leads to a higher temperature for reducing VO_x species, indicative of less dispersed and consequently less reducible nature [80, 167]. Interestingly, the linear relationship found in Chapter 5 between the VO_x main reduction peak temperature and the VO_x surface density, remains valid for VO_x/WO_x/TiO₂ catalyst if the corrected surface density is used. The perfect fit of ternary samples to the previously obtained linear relationship (Figure 6.9) confirms the similar effect of vanadium and tungsten addition on VO_x species formation so the increase of polymerization by the WO_x addition could be suggested.

The WO_x is reduced from W⁶⁺ to W⁰ in two stages [142, 185], evidenced by the two reduction peaks as shown in Figure 6.8. The first reduction step, ca. 650 °C, is related to the reduction of W⁺⁶ to W⁺⁴, whereas the second, ca. 800 °C, is associated to W⁺⁴→W⁰ process. H₂ consumption increases as WO_x content is increased for 1V/W/Ti samples while the consumed H₂ is almost the same for all the samples with 3V, but notably lower than the theoretical value (Table 6.2). Assuming that all the tungsten is initially as W⁺⁶, the theoretical H₂/W ratio to be reduced to W⁺⁴ is 1, whereas H₂/W ratio for the second step is 3. The resistance to the reduction might be due to the big aggregates, which are more stable and less reducible [141].

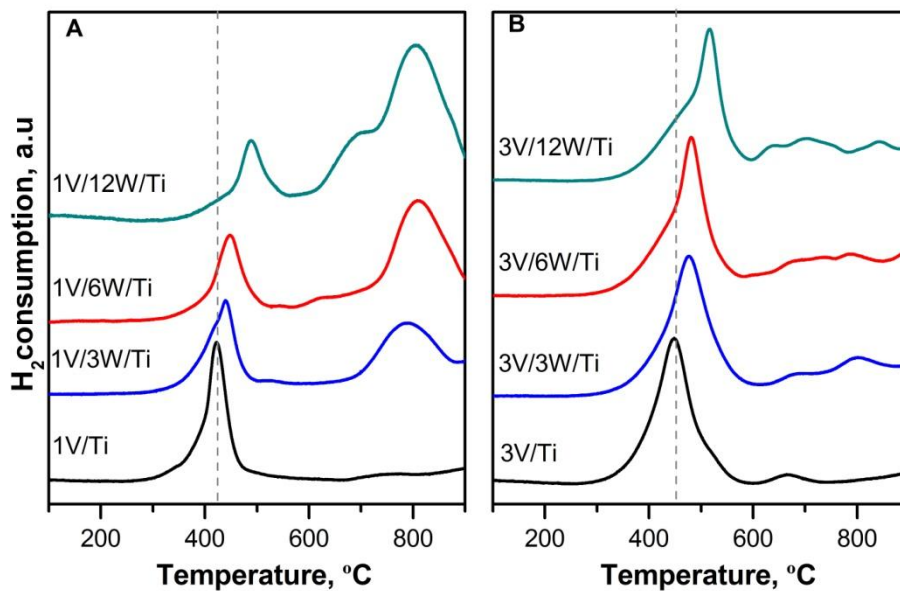


Figure 6.8: H_2 -TPR profiles of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts.

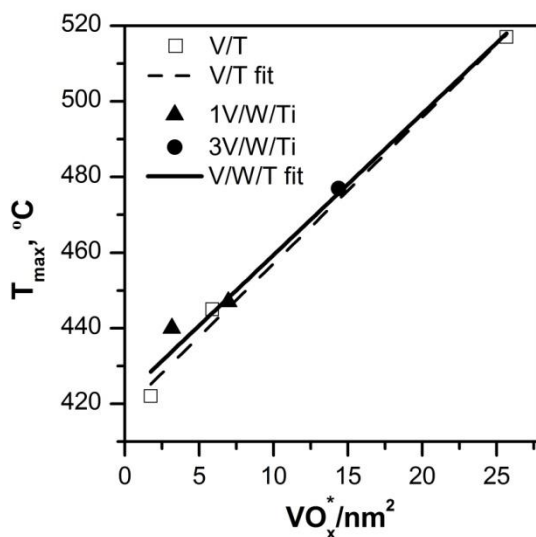


Figure 6.9: Relation between T_{max} value of unprompted VO_x/TiO_2 and promoted $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts and corrected VO_x surface density.

Table 6.2: UPV/EHU's VO_x/WO_x/TiO₂ catalysts redox and acid properties.

Sample	V_T _{max} , °C	H ₂ /V	H ₂ /W	Acidity, μmol NH ₃ /g	B/L
<i>Low vanadia coverage</i>					
1V/Ti	423	1.7	---	257	0.07
1V/3W/Ti	440	1.4	0.29	318	0.10
1V/6W/Ti	450	1.1	0.33	299	0.11
1V/12W/Ti	490	0.7	0.34	278	0.37
<i>High vanadia coverage</i>					
3V/Ti	450	1.01	---	229	0.55
3V/3W/Ti	475	0.92	0.31	311	0.30
3V/6W/Ti	480	0.81	0.05	253	0.81
3V/12W/Ti	515	0.77	0.05	257	0.72

Furthermore, as the content of each metal is increased, both reduction peaks get closer together and the H₂ consumption associated to the vanadium also decreases. This fact could be due to chemical interactions between V⁺⁵ and W⁺⁶ ions [142], which might alter catalysts redox properties. Many authors [45, 141] related the reduction peak ca. 600 °C to the reduction of V-O-W bond which is in line with the hybridization phenomena proposed by Zhang and Zhong [183] about chemical interactions between vanadium and tungsten. The absence of clear evidences about the presence of V-O-W bonds, suggests that VO_x species may disperse close to WO_x species.

Acidic properties

Finally, by NH₃-TPD it is confirmed that VO_x/TiO₂ samples acidity is increased by the addition of WO_x in the range of 10 to 30%. The obtained surface acidity values are summarized in Table 6.2. Similarly to binary VO_x/TiO₂ catalysts, the acidity is the highest when little tungsten (3%) is added, regardless to vanadium content [141]. Additionally, according to NH₃-TPD profiles (Figure 6.10), WO_x addition leads to form strong acid sites. These generated acid sites have the same strength as isolated VO₄ Lewis types

$(Ti-O)_n-V=O$ sites identified in Chapter 5 (Figure 5.11), suggesting its formation in line to the increase of the intensity of $V=O$ Raman band (Figure 6.4). Pyridine adsorbed FT-IR (Table 6.2) also reveals that low WO_x addition gives rise to Lewis sites, since the B/L ratio is almost constant. Chuanzhi et al. [141] concluded, based on DFT calculations, that the addition of WO_x hardly affects the strength of Brønsted acid sites on binary VO_x/TiO_2 catalysts sites so the enhancement of monomeric VO_4 species by the addition of WO_x is concluded.

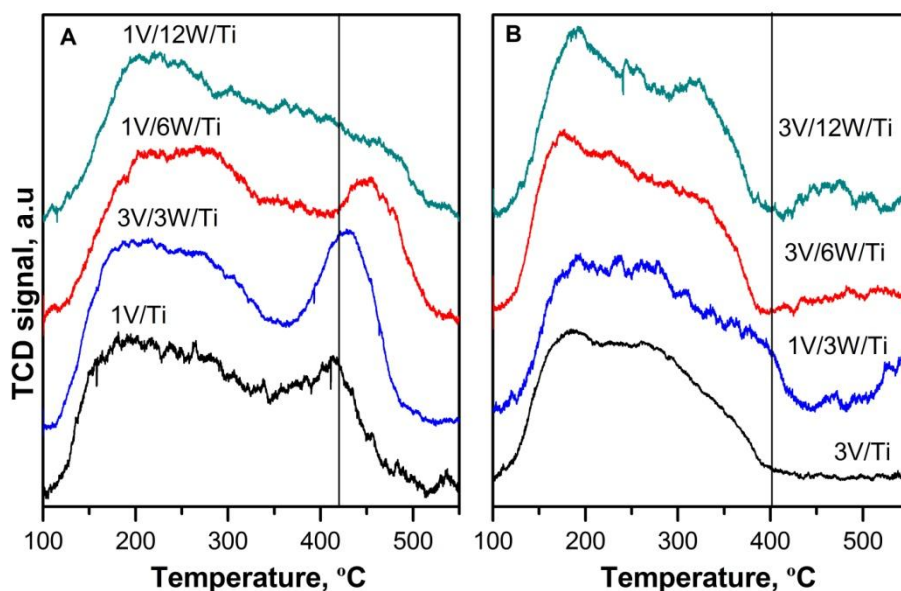


Figure 6.10: NH_3 -TPD profiles of A) 1V/W/Ti and B) 3V/W/Ti catalysts.

High load of tungsten is necessary to form Brønsted sites, likely associated to polymeric WO_x and crystalline WO_3 particles, and probably to polymeric VO_x species too. This result is in line with some research works [141].

Hence, several characterization techniques confirm that WO_x addition affects VO_x species distribution but mainly when the vanadium content is low.

The crowding effect of WO_x on VO_x formation enhances both isolated VO_4 (Lewis sites) and polymeric $(VO_x)_n$ (Brønsted sites) species formation likely close to WO_x , which explains the evidences about chemical interactions between both metals. The Figure 6.11 tries to illustrate the ternary $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts dispersion when the tungsten content is low (A) and high (B). That is, when the tungsten content is low, WO_x is dispersed as amorphous close to dispersed VO_x species. However, when the tungsten content is high, three dimensional WO_3 crystallites are trend to form, but they do not disturb heavily the isolated VO_x species formation.

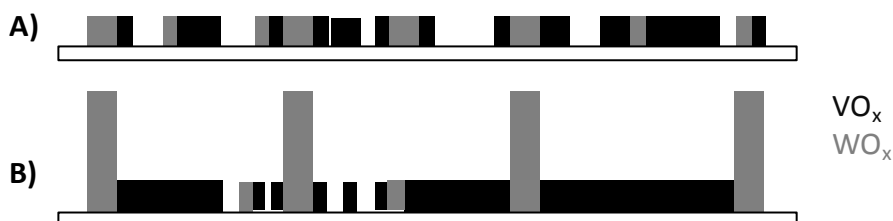


Figure 6.11: Scheme of VO_x and WO_x dispersion on A) low and B) high tungsten content $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts.

6.2. ANALYSIS OF THE ROLE OF WO_x IN THE REACTION OF NO SCR

Once understood the effect of WO_x on $VO_x/WO_x/TiO_2$ properties, its activity is analyzed in SCR reaction with the goal of explaining WO_x role in the SCR of NO. The results presented in this section were obtained in the R&D department of Haldor Topsøe A.S company (Lyngby, Denmark), during my stay research, as explained above.

For that purpose, monolayer $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts with different vanadium and tungsten loading were prepared in that similar way as those analyzed in the previous section. The intention was to prepare all samples below the theoretical monolayer in order to prevent the loss of activity already found for binary VO_x/TiO_2 catalysts (Chapter 5). Table 6.3 summarizes

the chemical and textural properties and in this case also, low ($1.2 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$) and high ($2 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$) vanadia loaded catalysts were prepared.

The corrected surface density confirms that all prepared samples are effectively sub-monolayer catalysts since VO_x^* and WO_x^* are lower than 7.8 and 4.5 nm^{-2} , respectively [157, 184]. $1.4\text{V}/7\text{W}/\text{Ti}^\dagger$ and $2\text{V}/6\text{W}/\text{Ti}^\dagger$ samples are just in the limit. Catalysts have been extensively characterized and the effects widely discussed in the previous section for UPV/EHU's catalysts are expandable to Haldor Topsøe's catalysts.

Table 6.3: Haldor Topsøe's $\text{VO}_x/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts chemical composition and textural properties.

Sample	V wt. %	W wt. %	S_{BET} m^2/g	$\text{VO}_x \text{ n}$ m^{-2}	$\text{WO}_x \text{ n}$ m^{-2}	$\text{VO}_x^* \text{ n}$ m^{-2}	$\text{WO}_x^* \text{ n}$ m^{-2}
<i>HT Low vanadia coverage</i>							
1.2V/Ti[†]	1.22	0.00	83	1.74	0.00	1.74	0.00
1.2V/3W/Ti[†]	1.12	3.20	72	1.82	1.97	2.61	1.89
1.4V/3W/Ti[†]	1.37	2.96	77	2.10	2.44	2.85	1.72
1.3V/6W/Ti[†]	1.29	5.58	75	2.03	2.50	4.13	3.30
1.4V/7W/Ti[†]	1.37	7.25	71	2.27	2.53	7.42	4.70
<i>HT High vanadia coverage</i>							
2V/1.5W/Ti[†]	2.09	1.41	76	3.24	2.62	3.71	1.04
2V/4.5W/Ti[†]	1.99	4.52	75	3.14	3.33	5.33	3.30
2V/6W/Ti[†]	2.00	5.77	72	3.27	1.26	7.20	4.51

† Catalyst prepared in Haldor Topsøe.

The experimental set-up, the reaction conditions and the experimental procedure used in Haldor Topsøe were rather different from those in UPV/EHU (described in Chapter 3). In Haldor Topsøe the catalyst (5 mg) was placed in a micro-reactor operating at atmospheric pressure. Temperature was decreased from high to a set point and maintained constant until repeated value of conversion was measured. The feed stream was $225 \text{ ml}_N/\text{min}$, composed by 500 ppm NO , 560 ppm NH_3 and 10% O_2 . These conditions are

equivalent to $2700 \text{ L}_N/(\text{h g})$ while the nominal condition set out in this work is $80 \text{ L}_N/(\text{h g})$.

Figure 6.12 shows the ignition curves of $1.2\text{V}/3\text{W}/\text{Ti}^\dagger$ and $1\text{V}/3\text{W}/\text{Ti}$ catalysts obtained in Haldor Topsøe (HT) and UPV/EHU, respectively. Although their shape is very different due to different reaction conditions, the obtained apparent reaction constants (k') are very similar. At 200°C the $1.2\text{V}/3\text{W}/\text{Ti}^\dagger$ sample shows the reaction constant of $77.8 \pm 7.8 \text{ L}_N/(\text{g h})$, while $1\text{V}/3\text{W}/\text{Ti}$ $78.2 \pm 2.7 \text{ L}_N/(\text{g h})$. The little difference is within the standard deviation, which confirms that both data are comparable. It also evidences the high quality of experimental data shown in the present dissertation and validates the low effect of o-DCB in SCR reaction at low temperature (data from UPV/EHU laboratory).

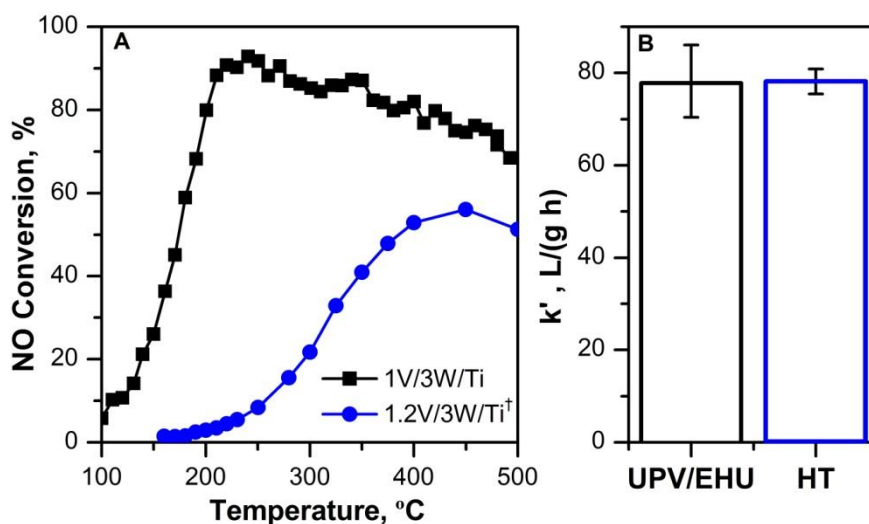


Figure 6.12: Comparison between kinetic data obtained in UPV/EHU and in Haldor Topsøe: A) ignition curves B) apparent reaction rate constants.

Figure 6.13 shows the influence of WO_x content on the conversion of NO_x . In line with characterization, it can be seen that conversion is promoted specially over the samples with low tungsten content. The specific activity of

each vanadium atom in terms of TOF is shown in Figure 6.14 as a function of WO_x/nm^2 and corrected VO_x surface density, respectively. The samples with low vanadium content ($1.2V/W/Ti^+$) are more active than $2V/W/Ti^+$, which might be due to the presence of crystalline V_2O_5 species on the later, as confirmed by Raman. In addition, the TOF of lower vanadium loaded ($1.2V/W/Ti^+$) shows a rising trend although the monolayer coverage is covered. This can be explained by the fact of WO_3 crystallization at high loading without damaging the dispersion of VO_x , as previously discussed.

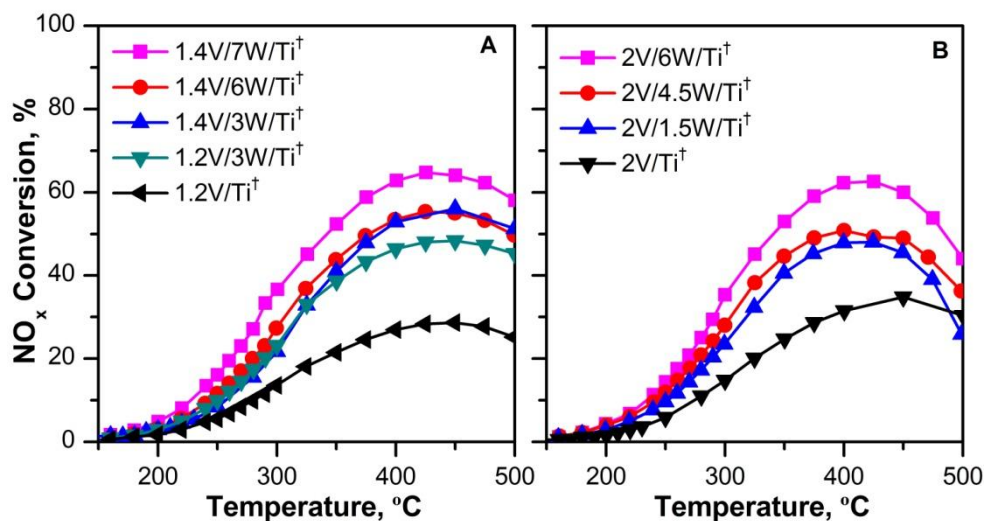


Figure 6.13: Conversion of NO over A) $1.2V/W/Ti^+$ and B) $2V/W/Ti^+$ catalysts (500 ppm NO, 560 ppm NH_3 , 10 % O_2 , 225 ml_N/min, 1.5 atm and 2700 L_N/(h g)).

The role of WO_x can be also analyzed by calculating the number of participating WO_x and VO_x sites in the reaction, as determined in Chapter 5. This calculation is made in two steps: firstly analyzing the effect of WO_x surface density in the number of participating VO_x and secondly in the other way around. In Chapter 5, the highest activity of the polymeric species has been explained by the participation of two adjacent vanadium atoms in the SCR reaction, determined by linear regression of: $\ln[\text{rate (mol/(g s))}]$ vs.

$\ln[\text{VO}_x/\text{nm}^2]$ (Eq. 5.5 and Figure 5.15). If WO_x only affects on the distribution of the VO_x species the vanadium reaction order will continue being two. Contrary, if WO_x participates in the SCR reaction, likely as adsorption center, the vanadium reaction order would be decreased.

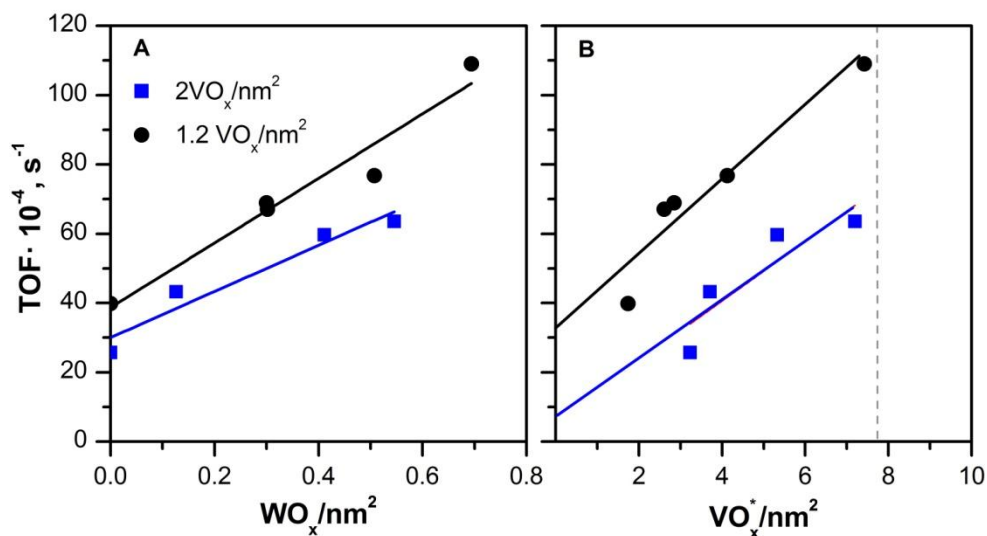


Figure 6.14: TOF of NO reduction (250 °C) over monolayer V/W/Ti⁺ catalysts as a function of A) WO_x surface density B) corrected VO_x surface density.

The kinetic expression for the rate of NO reduction over ternary $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts with constant tungsten loading can be expressed as (Eq. 6.3):

$$(6.3)$$

where k'' is the product of constant parameters, including rate constants, a function of reactants concentration and even a function of the number of participating WO_x sites. The exponent n represents the number of participating VO_x sites and can be calculated from the slope of regression line (Eq. 6.4).

(6.4)

Unfortunately, quite low catalysts were prepared with identical WO_x surface density so the data reported recently by Murkute et al. [192] and Kompio et al. [142] were used for this calculation (Figure 6.15). They used different TiO_2 supports and after loading with the certain amount of tungsten, they impregnated different VO_x loadings. It has been checked that all the samples are sub-monolayer catalysts. Then, as Figure 6.15 shows, the participating VO_x sites go from two previously found in the absence of WO_x , to one in the presence of WO_x , for the two independent works. This difference suggests the participation of WO_x on the reaction mechanism, likely acting as NH_3 adsorption site.

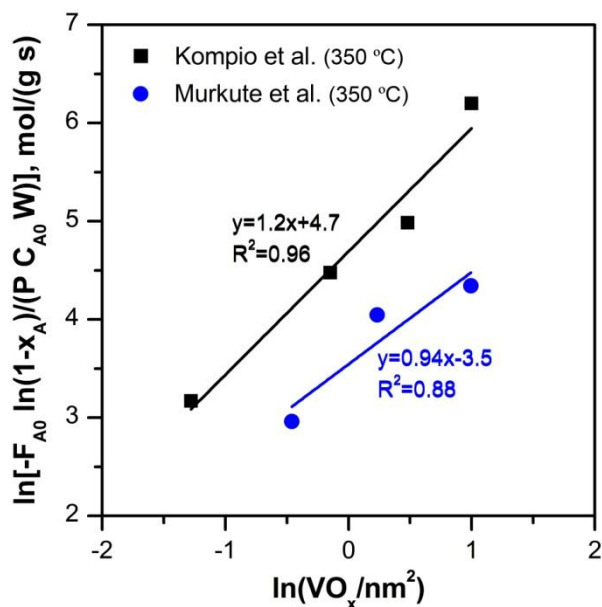


Figure 6.15: $\ln(-r_A)$ vs. $\ln(VO_x)$ of activity data from literature [142, 192] in NO reduction and over monolayer $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts with constant WO_x surface density.

In order to verify this hypothesis, the participating WO_x sites at different VO_x surface density have been calculated. In the same way as before, the kinetic expression of NO reduction has been linearized (Eq. 6.5) and Figure 6.16 shows that reaction rate increases with WO_x surface density linearly, at a constant VO_x/nm^2 . Curiously, regression lines with different slope depending on VO_x/nm^2 surface density are obtained. This fact suggests that the effect of WO_x changes depending on the vanadium loading and is in agreement with the later discussed optimum tungsten loading as a function of vanadium content [141, 185]. The participating WO_x sites are ca. 0.7 for low $1.2 VO_x/nm^2$ catalysts while decreases to ca. 0.3 when the VO_x surface density increases to $2 VO_x/nm^2$. That is, as vanadium content is increased the effect of WO_x is less but its participation is undoubted.

(6.5)

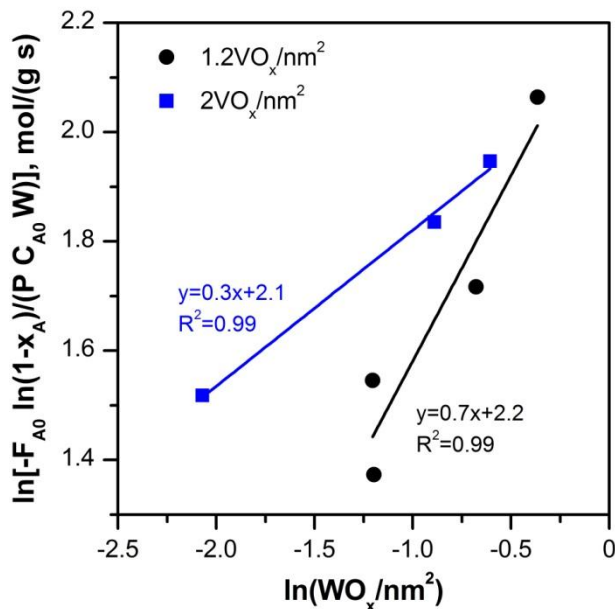


Figure 6.16: $\ln(-r_A)$ vs. $\ln(WO_x)$ of NO reduction over $V/W/Ti^+$ catalysts with constant VO_x surface density.

With the aim to confirm the hypothesis of WO_x exclusively acting as acid site, the dependence of reaction rate on corrected VO_x surface density has been analyzed. The linearized equation is described by equation 6.6 and the representation is shown in Figure 6.17. The data of both 1.2 VO_x/nm² and 2 VO_x/nm² catalysts perfectly fit to a straight line with a slope ca. 0.7, when the corrected VO_x surface density is used as VO_x concentration. As expected, the apparent reaction order is lower than 2 due to the participation of WO_x on the SCR reaction. The outstanding thing is that all the data, regardless the vanadium content, is well fitted to the global straight line (red line), indicating that a crowding effect described by the corrected surface density concept is valid to explain the effect of WO_x on the reaction rate. The crowding effect implies monomeric VO₄ species polymerization, but by characterization it has been suggested the increase of both, monomeric and polymeric VO_x species. Both facts could be explained by the participation of WO_x on the proximities of monomerics as if it was a vanadium atom.

_____ (6.6)

That is, when the tungsten content is low, it promotes mainly monomeric formation and enhances the reaction rate taking part on the reaction because the proximity between vanadium and tungsten atoms, as in case the of polymerics. This fact, on the one hand, could explain the chemical interaction between both metals, as suggested in the characterization section, and on the other hand, it could explain the implication of WO_x despite the shortages of Brønsted acidity, as confirmed by FT-IR analysis. Contrary, if the tungsten load is high and consequently crystalline WO₃ are formed, they could continue adsorbing NH₃ but since all the tungsten atoms are not available for NH₃, the apparent reaction order of WO_x decreases. In addition, the polymerization of VO_x is also expected, so the SCR reaction is improved.

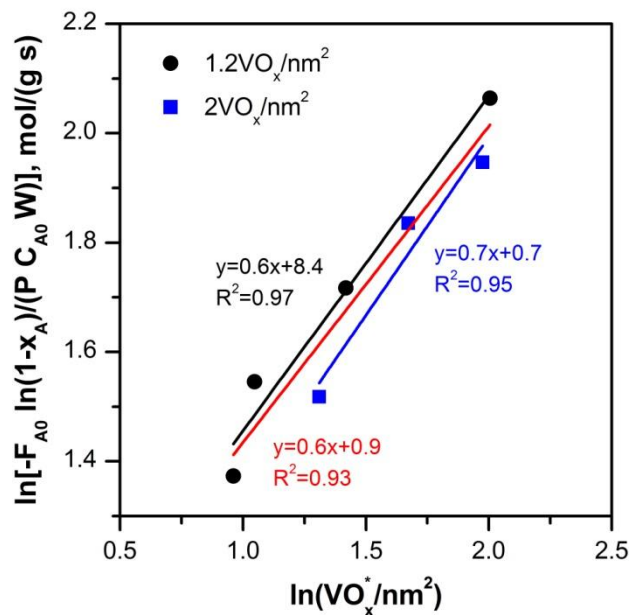


Figure 6.17: $\ln(-r_A)$ vs. $\ln(\text{VO}_x)$ of NO reduction over $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts.

6.3. ANALYSIS OF THE ROLE OF WO_x IN SIMULTANEOUS ABATEMENT OF NO AND o-DCB

Based on the findings above obtained, the role of WO_x in the $d\text{DiNO}_x$ process will be studied. Figure 6.18 shows the ignition curves of NO reduction and o-DCB oxidation over ternary $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, occurring simultaneously in the same reactor (UPV/EHU). These reactions were carried out in excess of NH_3 , as being established as optimum, to broaden the operating temperature window by increasing NO conversion. The excess of ammonia is also a common approach in industrial applications [30].

The effect of WO_x loading on ignition curves of NO reduction is the same as when NO reduction occurs solely (Section 6.2), without the presence of

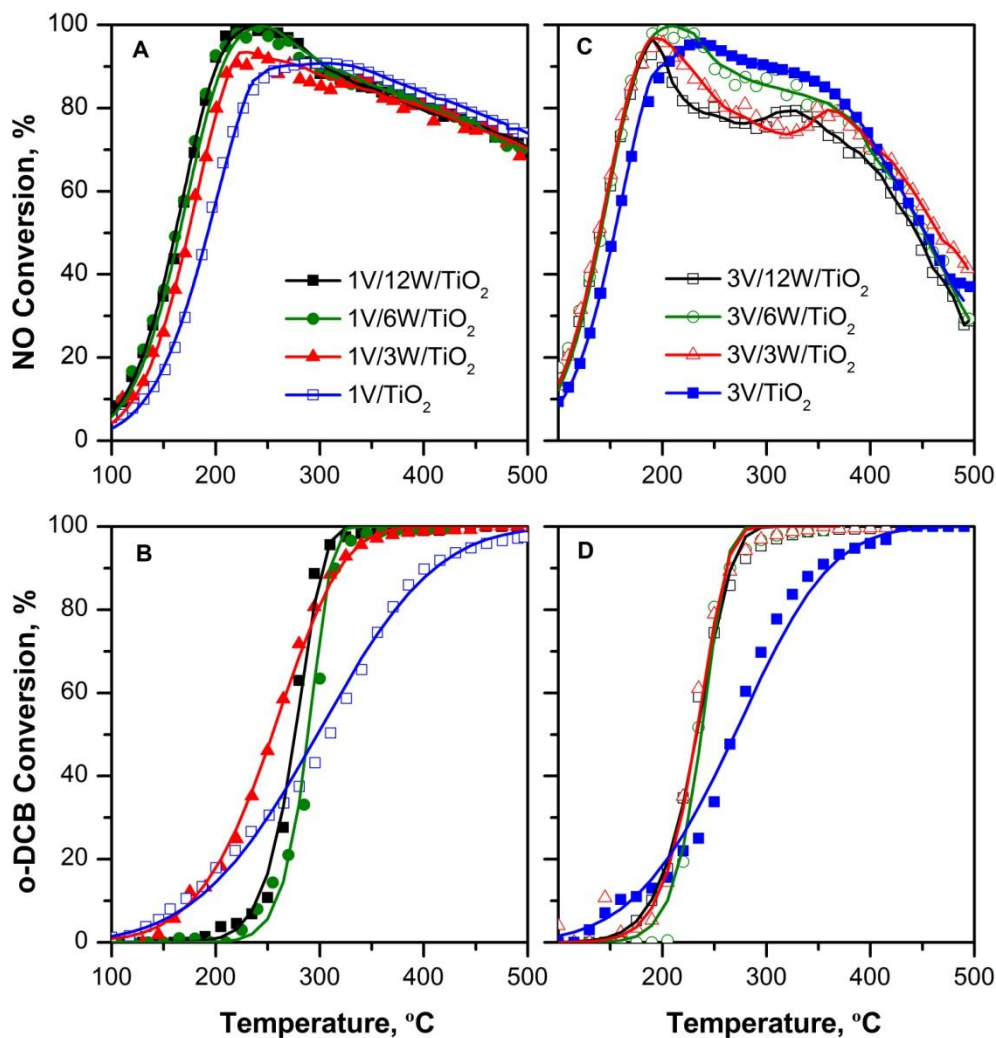


Figure 6.18: 1V/W/Ti catalysts A) NO conversion and B) o-DCB conversion and 3V/W/Ti catalysts C) NO conversion and D) o-DCB conversion (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 400 ppm NH₃, 10 % O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

o-DCB. The conversion and consequently the TOF at 150 °C (Table 6.4) increases notably up to a maximum by WO_x doping when the vanadium content is low (1V), while hardly changes in the case of high vanadium loading 3V catalysts. It is worth to mention, that WO_x addition barely affects the NO

conversion (Figure 6.18) at middle (zone II) and at high (zone III) temperature over both low and high vanadium loaded samples because the reactions were carried out under excess of NH_3 . Hence, no remarkable differences were observed in N_2O formation.

In the case of o-DCB oxidation, the ignition curves become sharper due to promoter addition, which means that at the lowest temperature, o-DCB conversion is lower over ternary $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst than over the corresponding unpromoted catalyst, but significantly higher above light-off temperature. The light-off of benzene oxidation shown by Bertinchamps et al. [103], also displayed this phenomenon but to a lesser extent. For samples with low vanadium content (1V), the more the tungsten loading the shaper the ignition curve, particularly up to 6%. However, for high vanadium samples (3V) the tungsten loading hardly affects to the ignition curves. Hence, it can be concluded that an optimum WO_x content exists and depends on the VO_x surface density for both reactions. Others authors also found an optimal VO_x/WO_x ratio for NO reduction [141, 185] and o-DCB oxidation [103] reactions.

The obtained T_{20} eta T_{50} values in o-DCB oxidation are compared in Table 6.4 since the analysis of the effect of WO_x can be divided into two temperature ranges: low and high. At low temperature o-DCB activity has already been correlated to the adsorption capacity of strong Lewis acid sites, associated to monomeric VO_4 species (Chapter 5). Since the addition of WO_x leads to the formation of isolated monomeric species over 1V/W/Ti sample, the T_{20} value remains unchanged, around 212 ± 5 °C. Contrarily, in the case of monolayer 3V, there is not free surface area enough to form monomeric VO_4 species, which gives rise to an increment of T_{20} .

At high temperature, the important role of Brønsted acidity on the o-DCB adsorption and consequently on the reaction selectivity has been extensively discussed in Chapter 5. Thus, the formation of new Brønsted acid

sites due to WO_x addition enhances the catalytic activity, and therefore the T_{50} is reduced with the WO_x loading.

The adsorption of o-DCB on the Brønsted acid site through a nonchlorinated carbon atom is backed up with the ternary $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts, since a notable increase of DCMA (dichloromaleic anhydride) concentration due to increase of Brønsted acidity was observed. Table 6.4 summarized the maximum concentration of DCMA obtained with each sample and its concentration overtakes the feeding o-DCB concentration (100 ppm) at high vanadium and tungsten loading catalysts. Other authors [103, 193] also found a linear relation between aromatic and chloroaromatic compounds conversion and the Brønsted acidity of ternary $VO_x/WO_x/TiO_2$ and/or $VO_x/MoO_x/TiO_2$ catalysts.

Table 6.4: $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalysts activity results.

Sample	TOF_NO, $10^{-5} s^{-1}$	$T_{20}, ^\circ C$	$T_{50}, ^\circ C$	DCMA, ppm
1V/Ti	21.0±2.9	210	310	0
1V/3W/Ti	29.4±3.1	205	250	25
1V/6W/Ti	44.6±3.7	263	285	35
1V/12W/Ti	38.8±3.2	255	275	40
3V/Ti	26.1±1.6	215	275	20
3V/3W/Ti	32.2±2.1	205	240	65
3V/6W/Ti	30.2±2.0	220	240	130
3V/12W/Ti	32.0±2.1	205	240	220

Anyway, the fact that the light-off of o-DCB is sharper due to WO_x addition, leads to broaden the working window. Interestingly the lower temperature of the working window (o-DCB conversion higher than 60%) decreases which implies lower energetic costs.

6.4. PROPOSAL OF A REACTION MECHANISM FOR *dDiNO_x* PROCESS OVER VO_x/WO_x/TiO₂

The results and discussion presented over this chapter assert the previous and allow deducing the reaction scheme for *dDiNO_x* over VO_x/WO_x/TiO₂ catalyst, as shown in Figure 6.19.

The addition of WO_x leads to the formation of both monomeric and polymeric VO_x species and also to a strong interaction between both metals. Accordingly, Lewis acid sites associated to monomeric VO₄ species and Brønsted acid sites related to polymeric VO_x and WO_x species are formed. It has been found that the contribution of each species highly depends on the corrected surface density, since the lower surface area available for metal spreading the lower contribution of dispersed species. Furthermore, VO_x and WO_x different species contribution also implies its participation or not in the *dDiNO_x* mechanism.

It has been suggested that when the contribution of polymeric VO_x species is high, the NO is preferentially reduced on polymeric VO_x species and hence WO_x hardly affects the reaction mechanism proposed in Chapter 5 (Figure 5.20 and Figure 5.21). However, when the vanadium loading is low, the involvement of WO_x in SCR reaction reduces the dependence of SCR reaction rate on VO_x atoms, suggesting that combined VO_x-WO_x systems act as polymeric (Figure 6.19).

Interestingly, the excessive loading of WO_x does not damage the formation of dispersed VO_x species, and therefore the ternary VO_x/WO_x/TiO₂ catalysts continue being so actives.

On the other hand, o-DCB is most likely to be absorbed through nonchlorinated carbon either on VO_x and/or WO_x. Undoubtedly, the Brønsted acidity plays an important role since the conversion at high temperature and

the selectivity toward partial oxidation products increase notoriously by the addition of WO_x . Nonetheless, when the tungsten content is low, the highly dispersed monomeric VO_4 species could also attack the o-DCB nucleophilically through chlorine, leading to a conversion increase at low temperature, as it has been discussed in Chapter 5 (Figure 5.21).

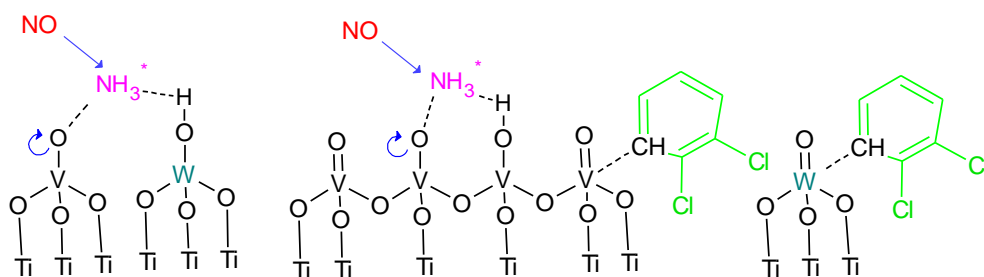


Figure 6.19: Scheme of $dDiNO_x$ reaction mechanisms over $VO_x/WO_x/TiO_2$ catalyst.

Chapter 7

ALTERNATIVE CATALYSTS TO VO_x/TiO₂

Capítulo 7

CATALIZADORES ALTERNATIVOS A VO_x/TiO_2

ABSTRACT

En este capítulo se ha estudiado la viabilidad de catalizadores alternativos al comercial para el proceso dDiNO_x. Por un lado, se han propuesto catalizadores de base zeolítica con los que se obtiene una mayor conversión de NO debido a mayor acidez, y por consiguiente se amplía la ventana de trabajo. Sin embargo, la conversión de o-DCB es más baja y la formación de compuestos policlorados limita su aplicación industrial. No obstante, la formulación $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ con alto contenido de anatasa permite bifuncionalizar el catalizador, con las propiedades redox de VO_x/TiO_2 y ácidas y texturales relacionadas con H-ZSM5, pudiendo mejorar incluso el comportamiento del catalizador de referencia VO_x/TiO_2 .

También se ha estudiado el uso de MnO_x como fase activa y se ha comprobado su carácter altamente oxidante, y por consiguiente su alto nivel destructivo a baja temperatura. No obstante, la cloración de la superficie a baja temperatura conlleva a una desactivación reversible. Se ha encontrado una relación lineal entre la actividad y la reducibilidad, y el CeO_2 es el soporte idóneo gracias a su alta movilidad de oxígeno. La formación de óxidos mixtos $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ deriva en una mayor actividad, la cual se explica con un aumento de especies MnO_2 amorfas. Además, un criterio medioambiental revela que los gases de emisión de MnO_x son más amigables que los obtenidos con VO_x .

7. ALTERNATIVE CATALYSTS TO VO_x/TiO₂

Previous chapters were focused on VO_x/TiO₂ based catalysts for the simultaneous abatement of NO_x and PCDD/Fs and their possible use with high efficiency in the real application has been confirmed. Nonetheless, although good performance, some disadvantages were found.

On the one hand, the competitive mechanism between NO reduction and o-DCB oxidation for acid and redox sites, leads to reduce the conversion of both pollutants above 300 °C.

On the other hand, the higher stability of PCDD/Fs than NO, results in a need of versatile catalyst. MSW incinerator plants are keen on developing catalysts with a wide temperature working window because PCDD/Fs encompass a large amount of chemical compounds with different reactivity and accordingly different oxidation temperature.

Moreover, as mentioned in the introduction of the present dissertation, the main disadvantage of the catalytic converter in tail-end configuration is the need of reheating the flue gas from approximately 180 °C to the SCR catalyst operating temperature of 260-425 °C with the actual VO_x/TiO₂ based catalyst [26]. Hence, a more active catalyst which allows working at lower temperature would be a good alternative.

In addition to the aforementioned, the use of TiO₂ as a support is limited by the fact that it possesses low resistance to sintering and low surface area [194].

Apart of the drawbacks, the previous chapters lead to conclude that a highly oxidative catalyst would be a good choice for MSW treatment plants. High amount of NO₂ in the gas flue, for the one hand would increase the o-DCB conversion at low temperature, and for other hand could enhance the SCR

[195] or even replace it for fast-SCR reaction if an equimolar NO and NO₂ relation exists [49].

In the light of the above, the characteristics of an optimal catalyst that would supply the real application needs are: i) high surface acidity to avoid or minimize the rivalry between NO reduction and o-DCB oxidation, ii) high activity at low temperature to reduce the operational costs, iii) wide working window to convert both NO_x and PCDD/Fs, iv) high surface area in order to spread more amount of active sites and v) high oxidative potential to promote NO₂ formation.

Therefore, the objective of this chapter is to propose catalysts of different nature that would conform the detailed characteristics and thus, would be alternative to current VO_x/TiO₂ based catalyst. In particular, catalysts based on zeolites (Section 7.1) and on MnO_x (Section 7.2) will be studied. Since their catalytic performance is compared to VO_x/TiO₂ (3V/TiO₂), the reactions were carried out at the same conditions: 100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 g and 3 cm³.

7.1. ZEOLITE BASED CATALYSTS

Metal/zeolite catalysts, and especially iron and copper zeolites, are being extensively studied in the last years for NO_x abatement by NH₃-SCR in mobile sources. These catalysts are being investigated with the aim of providing high catalytic activity at low temperature and wide working temperature window in order to conform efficiently the engine temperature variations [50]. In addition, zeolites, protonic as well as metallic, are also highly used in the abatement of chlorinated VOCs because their high hydrophobicity, acidity and surface properties [196]. Therefore, in this section the use of zeolite as support is proposed with the aim to improve both acidic and surface properties of the commercially used VO_x/TiO₂ based catalyst.

The increase of acidity should broaden the operation temperature range since higher NO conversion is expected [50]. In addition of that, the protonic zeolite is rich in Brønsted acid sites, so the increase of adsorption sites could minimize the competition between NH₃ and o-DCB for adsorption sites and hence enhance both NO and o-DCB conversions at high temperature.

The large surface area of zeolites could also improve the spreading of the metallic phase. Nonetheless, the formation of crystalline V₂O₅ species over the zeolitic support is reported in one of the few research works on this issue [153, 197]. In this line, many authors agree that interactions between V-Ti promote VO_x spreading, and hence VO_x supported on TiO₂ seems to be the most adequate catalyst among different supports in NO reduction [38, 198] and o-DCB oxidation [61] reactions. With the aim of combining the best properties of VO_x/TiO₂ related to isolated species formation and H-ZSM5 properties associated to acidity and surface area, bifunctional ternary VO_x/TiO₂/ZSM5 catalyst is proposed as alternative to binary VO_x/TiO₂. A systematic investigation varying the TiO₂/ZSM5 ratio will be carried out. It should be pointed out that acceptable SCR activity has been found over vanadium containing zeolites [199-201].

Regarding metal/zeolite catalysts, Cu/zeolite is the most studied one. It is known than bulk CuO catalyses the oxidation of NO to NO₂ [72] which reacts with NH₃ at lower temperature than NO and also enhances the o-DCB oxidation [105, 133]. Otherwise, Cu⁺² ions maintain high NO_x conversion at high temperature [72]. Therefore, catalysts rich in Cu⁺² show wide working window. In this line, Fe exchanged zeolites have received much attention due to their good performance at high temperature with low selectivity for NH₃ oxidation reactions [202] and also high activity in N₂O decomposition [203, 204]. Both metals have also shown good results in dechloration reactions of 1,2-chloroethane [205] and trichloroethylene [206], respectively. Finally, in recent years MnO_x based catalysts are being widely studied in both reactions

independently, because they contain various types of labile oxygen [51, 53, 207], which lead to catalytic activity at low temperature.

Hence, bifunctional $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ and different metal exchanged zeolites such as $\text{VO}_x/\text{ZSM5}$, $\text{Cu}/\text{ZSM5}$, $\text{Fe}/\text{ZSM5}$ and $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ are selected for research as alternative to VO_x/TiO_2 for the *dDiNOx* process. In the following sections, the prepared catalysts will be characterized in order to verify the hypothesis already mentioned (higher surface area, acidity and reducibility).

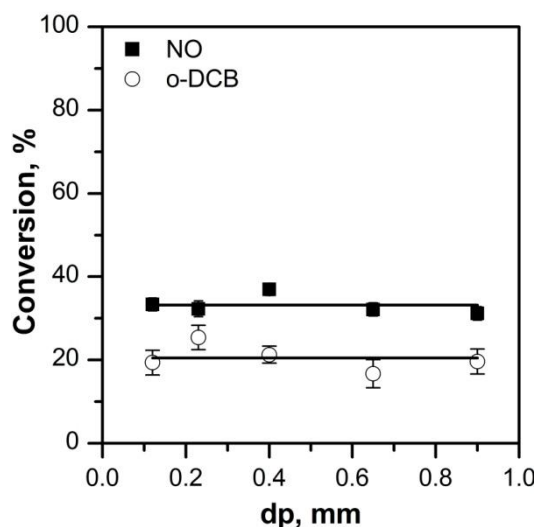
7.1.1 ENSURING THE ABSENCE OF MASS TRANSFER LIMITATION

Zeolites are microporous materials, so its narrow pore size increases the likelihood of mass transfer control inside the pores. Therefore, to check if the designed conditions (Chapter 3) also ensure conditions free of mass transfer limitations using zeolites as catalysts, the same procedure followed in Chapter 3 for VO_x/TiO_2 catalysts (Section 3.1.3) has been carried out. $\text{VO}_x/\text{ZSM5}$ catalyst sieved in different size were prepared and tested at the conditions summarizes in Table 7.1. It should be pointed out that the study was performed at higher GHSV that the nominal, in order to obtain higher reaction rates and thus guarantee a wider range of condition in the absence of internal mass transfer limitation.

The experimental results are shown in Figure 7.1, and confirm the absence of mass transfer limitation inside the zeolite narrow pores since neither the conversion of NO nor o-DCB vary in the whole range of 0.1 to 0.9 mm particle size. Although the relatively large size of PCDD/Fs compared to o-DCB, this result can be extrapolated due to the wide range of conditions checked. On the other hand, the absence of external mass transfer control has been confirmed by ensuring compliance of Mears criteria with a resulting value of 0.015 (Eq. 3.4).

Table 7.1: Reaction conditions to study mass transfer diffusion within zeolite pores.

Parameter	Unit	Value				
dp	mm	0.08-0.16	0.16-0.25	0.3-0.5	0.5-0.8	0.8-1
Q	L/min	1.2				
W	g	0.5				
$W/F_{0,NO}$	g h/mol	519				
$W/F_{0,o-DCB}$	g h/mol	1556				

**Figure 7.1:** Conversions of NO (200 °C) and o-DCB (400 °C) with different $VO_x/ZSM5$ catalyst particle size and at Table 7.1 conditions.

7.1.2 $VO_x/TiO_2/ZEOLITE$ AS ALTERNATIVE CATALYST

With the aim of combining VO_x/TiO_2 catalyst and H-ZSM5 support properties, ternary $VO_x/TiO_2/ZSM5$ catalyst is proposed as a possible catalyst for the simultaneous abatement of NO_x and PCDD/Fs. The chemical composition and relevant textural properties of prepared catalysts are summarized in Table 7.2. All the samples show ca. 3% of nominal vanadium loading confirmed by means of ICP-AES analysis. The vanadium content was fixed in 3%, as being the best loading due to an optimal VO_x spreading through

the TiO₂ monolayer (Chapter 5). Otherwise, the TiO₂ content varies from 0% (V/Z) to 95% (V/T). Ternary VO_x/TiO₂/ZSM5 catalysts contain 13, 28 and 46% of TiO₂ and accordingly the abbreviation used to identify each sample: V/13Ti/Z, V/28Ti/Z and V/46Ti/Z.

Table 7.2: VO_x/TiO₂/ZSM5 and TiO₂ and H-ZSM5 bare supports chemical composition and textural properties.

Sample	V, % wt.	TiO ₂ , % wt.	Ti/V	S _{BET} , m ² /g	S _{micro} , m ² /g
V/Ti	2.94	94.7	32	59	---
V/46Ti/Z	3.06	46.4	15	205	104
V/28Ti/Z	3.02	28.3	9	281	115
V/13Ti/Z	2.64	13.1	5	358	160
V/Z	3.42	0	0	361	193
TiO ₂	---	100	---	70	---
H-ZSM5	---	0	---	390	200

As it has been described in Chapter 2, the ternary samples were prepared in two steps. Firstly, the TiO₂ was added to H-ZSM5 with the aim to form a layer and secondly VO_x was impregnated over TiO₂/ZSM5. Since zeolite is microporous, the TiO₂ is expected to be deposited over the external surface of the zeolite. According to zeolite external surface area (200 m²/g) and the anatase crystalline cell parameters (3.73 (a), 3.73 (b) and 9.37 (c) Å), it has been estimated that the addition of 13% TiO₂ to H-ZSM5 would cover ca. 70% of H-ZSM5 external surface area. Otherwise, the addition of 28 and 46% of TiO₂ would cover 170% and 250% of H-ZSM5 external surface area, respectively. In order to see whether the prepared catalysts present the expected morphological properties, textural and structural characteristic of the samples have been analyzed.

Regarding textural properties, binary V/Z samples BET surface area (361 m²/g) is more than 6 times the surface area of V/T (59 m²/g). Thus, ternary VO_x/TiO₂/ZSM5 catalysts BET areas are lower than V/Z catalyst and

decreases as TiO_2 loading increases (Table 7.2). N_2 isotherms shown in Figure 7.2-A, suggest that the adding of low TiO_2 load (13%) leads to deposition of it on the external surface area, while the adding of high load leads to block the smallest pores. Consequently, the BET area and specially microporous surface area decrease [208] (Table 7.3). In spite of this, ternary V/Ti/Z catalysts isotherms fit properly to type I according to IUPAC characteristic of microporous materials, reflecting the low impact of TiO_2 in the textural properties of the zeolite. This fact could be due to the open pore tridimensional structure of H-ZSM5 zeolite [209].

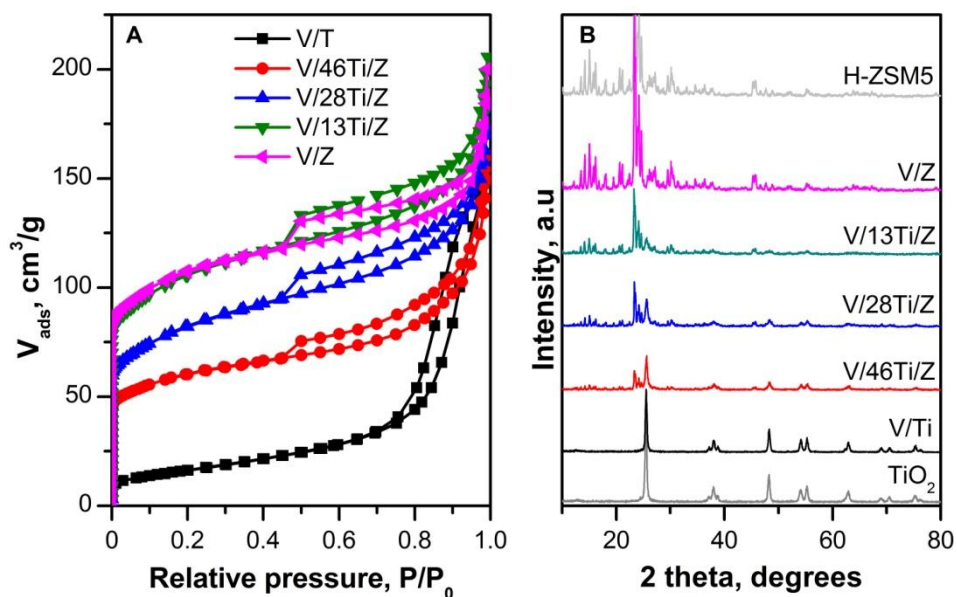


Figure 7.2: A) N_2 isotherms and B) XRD patterns of $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ catalysts.

Contrarily, XRD patterns of the samples shown in Figure 7.2-B show that the intensity of the diffraction peaks associated to H-ZSM5 crystalline structure (Table 2.1) drastically decreases as TiO_2 content increases. Accordingly, the intensity of anatase most intense diffraction peaks (Table 2.1) increase. The fact that crystalline structure is mostly defined by anatase while

textural properties are mostly defined by H-ZSM5, suggest that TiO₂ is mainly deposited on the zeolite external surface area as was predicted.

In addition of that, the low contribution of TiO₂ on surface properties, also suggests that TiO₂ is not homogeneously dispersed over H-ZSM5. The TEM images shown in Figure 7.3 confirm the TiO₂ heterogeneous distribution. TiO₂ is identified as spherical particles and different particle distributions are observed; from well-defined small particles, as in V/13Ti/Z with a size ca. 7 nm, to big clusters, which are predominant in high TiO₂ content V/28Ti/Z and V/46Ti/Z samples. In addition, the raw zeolite microporous structure is still notable in the TEM images even with 46% of TiO₂ content. Jansson et al. [210] found significantly better TiO₂ dispersion and smaller nanoparticles, around 5 nm, using incipient impregnation of acidic TiO₂ sol precursor to form zeolite-TiO₂ hybrid composites.

Regarding V₂O₅ particles, although they were not detected by XRD measurements, big crystalline species, characterized by sharp edges due to their octahedral or pyramidal coordination [33], are clearly observed in the V/Z and V/13Ti/Z samples TEM images. However, it was not possible to detect them in high TiO₂ loaded V/28Ti/Z, V/46Ti/V and V/Ti samples. In these samples, VO_x high dispersion was confirmed by EDX analysis. In this analysis the Ti K_β and V K_α emission lines overlap in EDX spectrum, so to determine the presence of vanadium the relative X-ray intensities of Ti K-shell were taken into account, where IK_α/IK_β is 0.1 [211]. An important deviation of this value indicates that vanadium is present in the analyzed area.

In previous chapters, vanadium dispersion and consequently VO_x/TiO₂ catalysts activity have been correlated with VO_x surface density value. Zeolite based catalysts show lower surface density due to almost same vanadium loading and higher BET area (Eq. 5.1). Nonetheless, the works that use zeolites to disperse the VO_x do not use the surface density concept [153, 200, 201]. In agreement with the literature [38, 61, 198] and previous results, VO_x

dispersion could directly relate to V-Ti interactions or bonds. Hence, Ti/V mass ratio (Table 7.2) might be used as representative of VO_x dispersion. In this regard and in line with TEM images, VO_x dispersion is higher as Ti/V value increases.

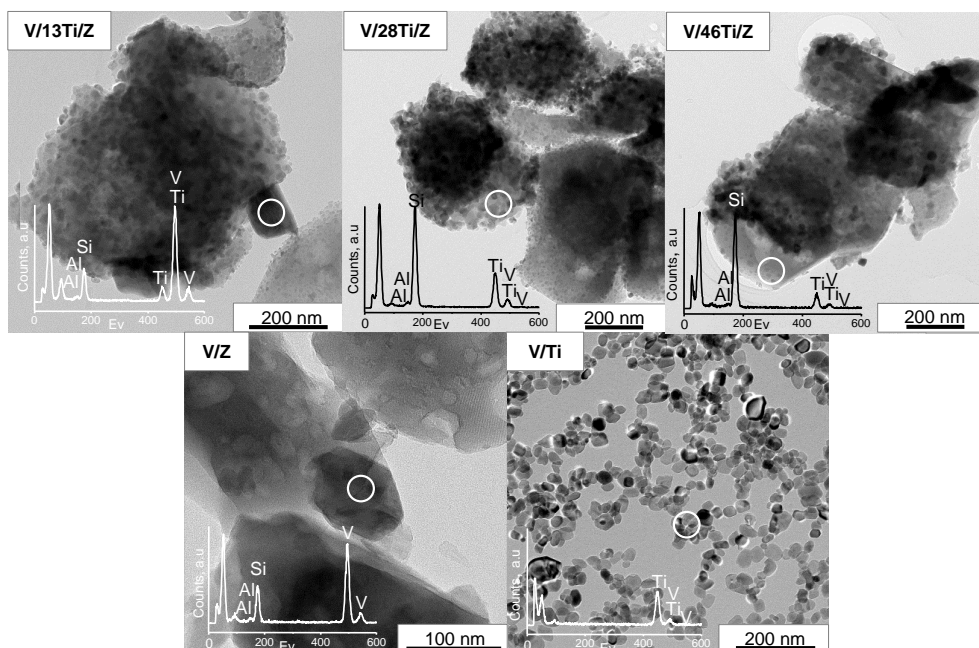


Figure 7.3: TEM-EDX micrographs of $VO_x/TiO_2/ZSM5$ catalysts.

In order to identify and estimate the contribution of different monomeric VO_4 , polymeric $(VO_4)_n$ and crystalline V_2O_5 species, Raman spectra and H_2 -TPR reduction profiles have been analyzed. The Raman spectra of prepared catalysts and also bare supports are shown in Figure 7.4. Unfortunately, calcined H-ZSM5 shows different Raman bands in the range of $600-1050\text{ cm}^{-1}$ that could overlap with TiO_2 and VO_x Raman bands [212], so is not possible to estimate VO_x species by deconvolution as in binary VO_x/TiO_2 samples (Chapter 5). In spite of this, Raman spectra confirm the impregnation of TiO_2 as anatase crystalline structure characterized by intense Raman bands at 630 cm^{-1} as well as 395 and 510 cm^{-1} [213].

Crystalline V_2O_5 characterized by an intense band at 995 cm^{-1} are also observed in all the samples [40, 98, 167]. Its intensity is very high in V/Z sample and clearly decreases by the TiO_2 loading. Although Wachs et al. [153] related the formation of crystalline V_2O_5 with titration of all the AlO_4 sites in ZSM-5, in this work the catalysts were prepared by impregnation method, so the absence of electronic V-Ti interactions seems to be the detrimental factor to VO_x spreading. Jiming Wanh et al. [214] also found formation of big V_2O_5 crystals in high surface area activated carbon with low vanadium content (3% wt. V_2O_5).

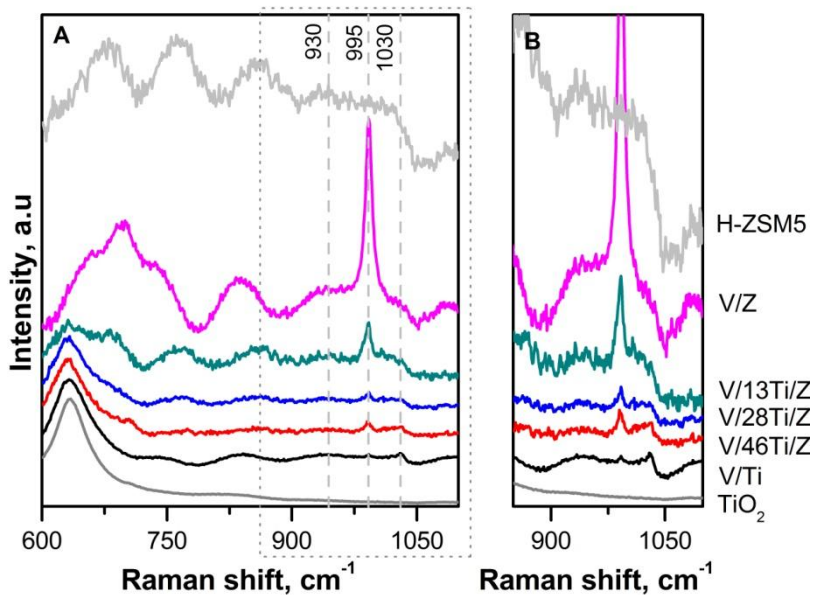


Figure 7.4: A) Raman spectra and B) the zoom of vanadium range of $VO_x/TiO_2/ZSM5$ catalysts.

In spite of the overlapping of the Raman band at $1025\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ characteristic of $V=O$ stretching [40, 98, 167] in isolated species (either monomeric or polymeric) and the H-ZSM5 support broad band, the tightening of the band with the TiO_2 loading suggests the increase of disperse VO_x species. The broad bands near 940 cm^{-1} associate to V-O-V by the classical

assignment [40, 98, 139] and the ca. 940 cm^{-1} associated previously to V-O-V [159] also overlap with H-ZSM5 Raman band. However, the comparison of these bands between high TiO_2 content catalysts, which zeolite contribution is nil or very low in the spectra (V/Ti, V/46Ti/Z and V/28Ti/Z), suggests that the intensity and accordingly the contribution of polymeric species also increases with TiO_2 content.

The increase of tetrahedral dispersed species has been backed up by H_2 -TPR measurements shown in Figure 7.5. In previous chapters a unique reduction peak associated to disperse species was analyzed, in which a linear relationship between the reduction temperature and the VO_x surface density was found. However, the reduction profiles of $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ samples show more than one reduction peak due to crystals reduction [80], and hence the deconvolution of these peaks, using symmetric Gaussian curves, allows the estimation of each species contribution [98].

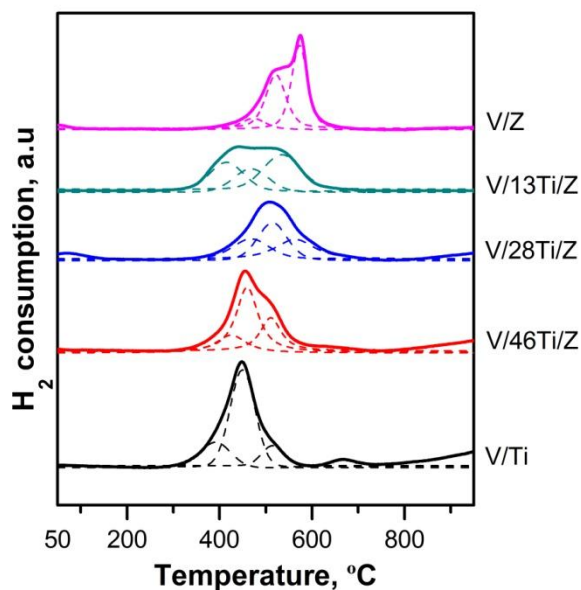


Figure 7.5: H_2 -TPR profiles of $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ catalysts.

Figure 7.6 shows the relative amount of each species as a function of Ti/V ratio. The area below the curve corresponding to crystalline V_2O_5 decreases linearly as Ti/V ratio increases. Accordingly, the proportion of isolated monomeric and polymeric species increases. However, isolated monomerics are preferably formed with low TiO_2 loads while polymeric species contribution increases significantly with high TiO_2 loads. This fact suggests that VO_x is spreading in the proximities of TiO_2 and therefore the same effect as the vanadium content is observed; few V-Ti interactions (low Ti and/or V load) forms isolated species while many interactions (high Ti and/or V) leads to agglomerates.

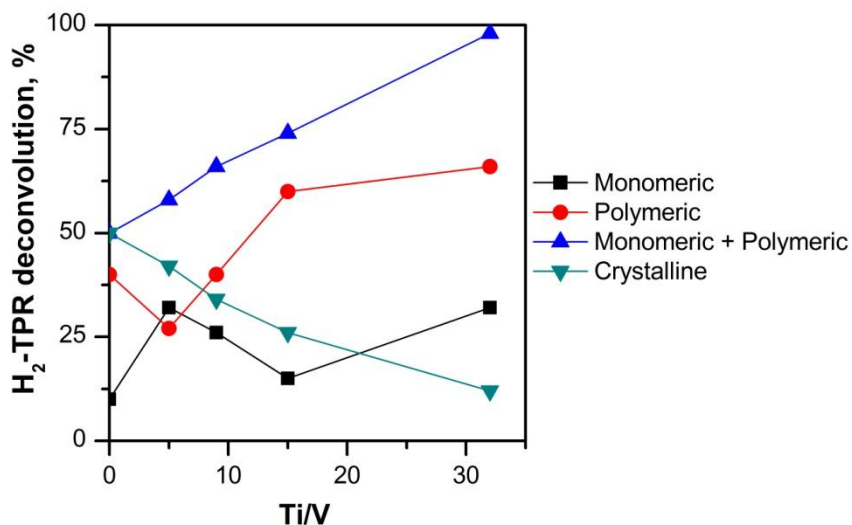


Figure 7.6: VO_x species estimation over $VO_x/TiO_2/ZSM5$ catalysts by H_2 -TPR deconvolution.

Based on the different characterization results it could be concluded that TiO_2 is not homogeneously dispersed over H-ZSM5 surface, and hence it does not highly modified zeolite structure. Moreover, it has been proven that interaction between V and Ti makes the VO_x spreading significantly more dispersed on TiO_2 than on H-ZSM5. Then, once analyzed the physical

morphology and the surface VO_x species of the prepared ternary catalysts, their catalytic performance in the *dDiNO_x* process is compared in Figure 7.7.

V/Ti is the most active catalyst since lower temperature for the same conversion of both NO and o-DCB is required. The ignition curves of the ternary VO_x/TiO₂/ZSM5 catalysts are shifted to higher temperature and notorious differences are observed between them. In the case of NO reduction V/13Ti/Z catalyst is the less active catalyst and the activity order regarding T₅₀ is: V/Ti (150 °C) > V/46Ti/Z (175 °C) > V/28Ti/Z (185 °C) > V/Z (205 °C) > V/13Ti/Z (240 °C). Vanadium content is slightly lower in V/13Ti/Z than in V/Z so the specific activity in terms of TOF (Figure 7.8) is similar over both samples. However, V/Z catalyst is the less active sample for o-DCB oxidation reaction and the catalytic activity increases by the TiO₂ content being the activity order regarding T₅₀: V/Ti (265 °C) > V/46Ti/Z (295 °C) > V/28Ti/Z (330 °C) > Z V/13Ti/Z (420 °C) > V/Z (430 °C).

Figure 7.8 shows the TOF values estimates assuming the first order reaction rates (Eq. 5.2) as a function of Ti/V parameter, which is linearly related to VO_x dispersion. Worth to mention that both reactions are acceptably described by the first order kinetic, noted by the low deviation of the experimental data (Figure 7.7, symbols) from the first order kinetic equation (solid line). As expected, the catalytic activity of both reactions increases with TiO₂ addition and a linear relationship exists between the TOF and the theoretical number of V-Ti interactions. Worth noting that V/13Ti/Z (Ti/V=5) is the sample which most diverts from the linear trend. It does not seem coincidence since the H₂-TPR profiles deconvolution also leads to the same fact. It has been proposed, that the deposited anatase particles act as a single support, forming firstly monomeric VO_x species and then polymeric on its proximities. This fact could explain the slightly lower catalytic activity of V/13Ti/V than V/Z in SCR reaction.

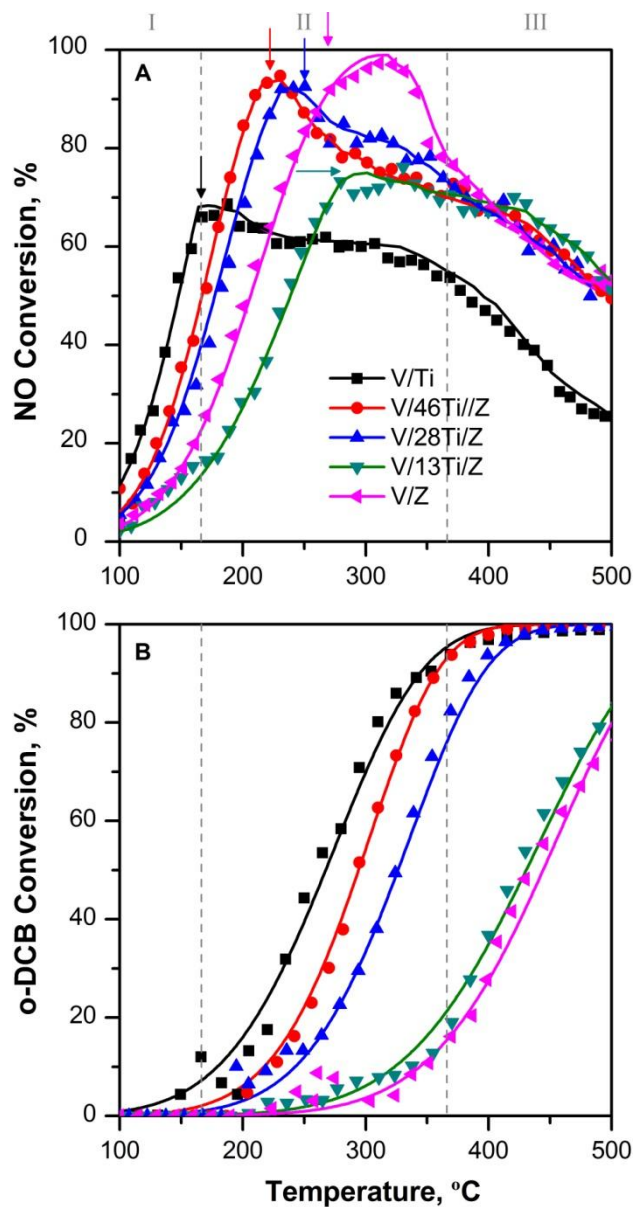


Figure 7.7: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10 % O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).

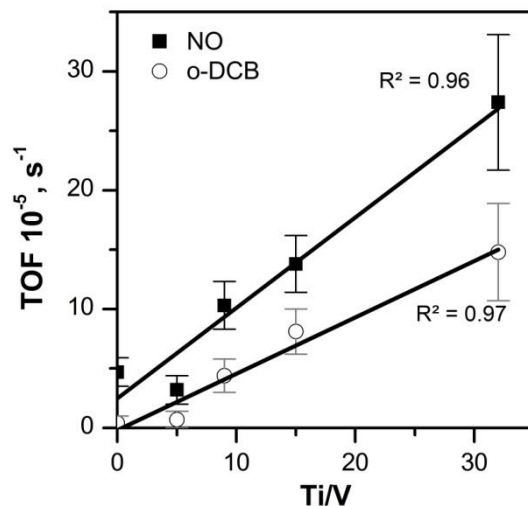


Figure 7.8: The TOF of NO reduction (150 °C) and o-DCB oxidation (300 °C) as a function of Ti/V over $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ catalysts.

The outstanding feature of zeolite based catalysts is the maximum conversion of NO, which is significantly higher over all the zeolites than over the reference V/Ti catalyst. Along the present work it has been concluded that SCR reaction conversion (zone I) is quite limited by the acid sites over VO_x/TiO_2 catalysts. Hence, the acid sites provided by zeolites lead to increase NO conversion [200]. At most, 68% of NO conversion is obtained at 180 °C with commercial type V/Ti catalyst, whereas almost 100 % is obtained with V/Z at 300 °C. The higher acidity of zeolites is confirmed by NH_3 -TPD measurements (Table 7.3). The binary V/Z sample (0.79 mmol NH_3/g) is more than 3 times more acid than V/T catalyst (0.23 mmol NH_3/g). Accordingly, the acidity of ternary $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ samples decreases by increasing the TiO_2 loading; V/13Ti/V, V/28Ti/V and V/46Ti/V show 20, 30 and 42% lower acidity than V/Z catalyst, respectively. In spite of this decrement, ternary V/46Ti/Z sample is twice more acid than the reference V/T sample and hence higher NO conversion is obtained.

Table 7.3: Acid properties of VO_x/TiO₂/ZSM5 catalysts.

Sample	Acidity, mmol NH ₃ /g	B/L
V/Ti	0.23	0.55
V/46Ti/Z	0.46	0.38
V/28Ti/Z	0.55	0.93
V/13Ti/Z	0.63	1.11
V/Z	0.79	1.32
TiO ₂	0.17	0.02
H-ZSM5	0.60	3.39

The impregnation of VO_x, increases only the acidity of the bare TiO₂, giving a little amount of Brønsted acid sites (V-OH) as a result [125] and consequently increasing the B/L ratio of the support from 0.02 to 0.55. Otherwise, the B/L ratio decreases when VO_x is deposited on H-ZSM5, being the B/L ratio of the bare H-ZSM5 3.39 while the ratio of the V/Z 1.32. This fact might be due to a zeolite titration during catalyst preparation procedure [197]. In addition, the deposition of TiO₂ over H-ZSM5 support also leads to decrease the B/L ratio due to its Lewis nature.

No relationship between NO maximum conversion (by SCR reaction) and total acidity neither acid sites nature (B/L) was found. However, the notable increase of SCR activity, suggests the participation of the zeolite Brønsted acid sites, protonating NH₃ to NH₄⁺ [53], in the reaction mechanism. If zeolite participates in the SCR reaction, the number of participating VO_x sites would be lower than two found for binary VO_x/TiO₂ catalysts (Chapter 5). In order to confirm such hypothesis, in the same way as for previous chapters, the reaction rate has been defined as a function of V/Ti ratio and linearized (Eq. 5.4). Figure 7.9 shows the linearization and the slope value of 1.1 suggests that NH₃ is adsorbed on the zeolite and the vanadium only provides redox sites.

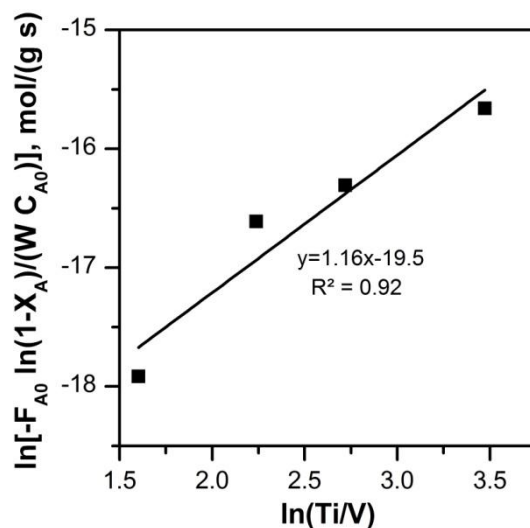


Figure 7.9: $\ln(-r_A)$ vs. $\ln(\text{Ti}/\text{V})$ over VO_x/TiO₂/ZSM5 catalysts.

This fact means that reaction mechanism over VO_x/TiO₂/ZSM5 differs a little from VO_x/TiO₂ and consequently the activation energy would vary. However, as reaction intermediates are almost the same over VO_x/TiO₂ and protonic zeolites [53], the SCR reaction activation energy is also similar (43-49 kJ/mol) [174] as is summarized in Table 7.4.

Table 7.4: Activity results of VO_x/TiO₂/ZSM5 catalysts.

Sample	E _a , kJ/mol		C _{max} , ppm			Working window, °C		
	NO	o-DCB	CO	TCB	N ₂ O	T _l ^a	T _u ^b	A _m [†]
V/Ti	47.2±0.7	43.4±2.3	320	0	120	285	330	40
V/46Ti/Z	49.0±0.5	56.7±1.4	215	0	80	305	450	145
V/28Ti/Z	45.4±0.3	57.9±2.6	200	0	75	340	450	110
V/13Ti/Z	40.3±0.3	61.4±3.0	150	0	35	450	470	20
V/Z	43.2±0.2	69.1±2.2	100	0.5	20	---	---	---

^aT_l: T lower

^bT_u: T upper

[†]A_m: Amplitude

Otherwise, the activation energy of o-DCB oxidation reaction decreases by TiO₂ content from 69 kJ/mol (V/Z) to 43 kJ/mol (V/T). The higher

activation energy has been related to more stable intermediates adsorbed on Brønsted acid sites, which could be explained by different product distribution (Table 7.4). 1,3,5-trichlorobenzene (TCB) was detected as a trace over V/Z catalyst. The small pore size of the zeolite makes it difficult for the diffusion of big molecules inside the pores, and hence chlorination reactions occur [215]. In this regard, zeolites are reported to be very active in the liquid phase catalytic chlorination of o-DCB to 1,2,4-TCB [216].

Regarding other reaction products, CO and N₂O formation is significantly reduced using zeolites as a support (Table 7.4). The formation profile of CO shows almost identical shape as the reference VO_x/TiO₂ catalyst; its concentration increases as soon as o-DCB conversion occurs and rises exponentially until a maximum value. However, N₂O formation profile is shifted to lower temperature while TiO₂ loading decreases. N₂O formation at low temperature occurs via NH₄NO₃ intermediate decomposition and the lower formation of it over zeolites could be due to higher stability of NH₄NO₃ within the smaller pores [217].

Based on the obtained results, the expansion of the temperature working window is achieved. Table 7.4 summarizes the amplitude (A_m), the lower (T_l) and the upper (T_u) temperatures of the obtained working windows. The amplitude of V/Z is 40 °C while 145 °C is for V/46Ti/V, due to its high NO conversion. Since the working window is defined in its lower range by the conversion of o-DCB (60%), the temperature range of V/T sample is shifted to lower temperature, which means lower reheat costs of the flue gas. In spite of it, VO_x/TiO₂/ZSM5 seems to be a good alternative to VO_x/TiO₂ catalyst to implement in MSW treatment plants. It has been confirmed that the incorporation of a high amount of TiO₂ in the raw zeolite leads to an adequate VO_x species formation in the proximities of TiO₂ due to strong V-Ti interactions. Interestingly, the huge surface area and the acidity of the zeolite are still keeping high, and hence a bifunctional acid-redox catalyst is obtained.

7.1.3 METAL/ZEOLITE AS ALTERNATIVE CATALYST

Based on the hypothesis that higher acidity and surface area of zeolites can provide broader operating window than VO_x/TiO₂ based catalyst, a second group of metal/zeolite catalysts have been analyzed: Cu/ZSM5, Fe/ZSM5, MnO_x/ZSM5 and VO_x/ZSM5. Catalysts were prepared according to procedures described in Chapter 2 and summarized in Table 7.5 together with chemical composition and textural properties. The Metal Content (MC) of Ion Exchanged (IE) catalysts, Cu/ZSM5 and Fe/ZSM5, is slightly lower than Wet Impregnated (WI) VO_x/ZSM5 and MnO_x/ZSM5 catalysts. However, the BET area does not show a linear relation with the preparation method and varies from 283 to 372 m²/g being Cu/ZSM5 the sample with the highest surface area followed by VO_x/ZSM5, Fe/ZSM5 and MnO_x/ZSM5, respectively.

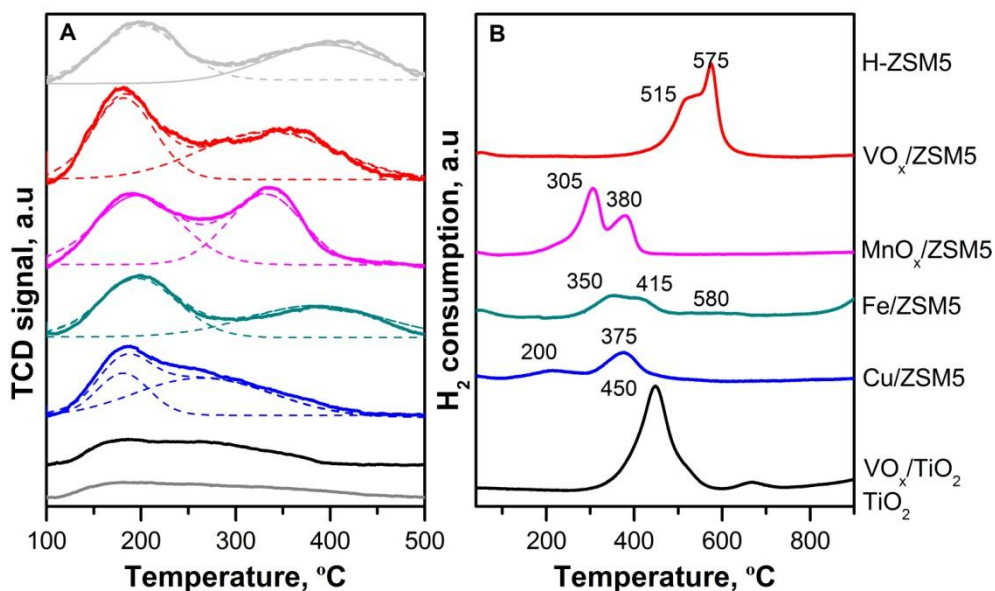
Table 7.5: Chemical composition and textural properties of metal/zeolites.

Sample	Preparation method	MC, wt. %	S _{BET} , m ² /g	V _p , cm ³ /g	d _{poro} , Å
Cu/ZSM5	I.E	1.60	372	0.14	49.4
Fe/ZSM5	I.E	2.04	283	0.18	61.5
MnO _x /ZSM5	W.I	3.67	294	0.14	56.0
VO _x /ZSM5	W.I	3.42	361	0.19	56.6
VO _x /TiO ₂	W.I	2.94	58.9	0.24	128

The acidity of the zeolites varies with catalyst preparation method. VO_x/ZSM5 and MnO_x/ZSM5 samples prepared by impregnation method are more acid than ion exchanged Cu/ZSM5 and Fe/ZSM5 catalysts, due to more severe proton loss by the later method [22]. Even so, the reference VO_x/TiO₂ sample is still by far the less acid catalyst. NH₃-TPD profiles are shown in Figure 7.10-A. Regarding the acid sites strength, all of them have near equimolecular proportion of weak and strong acid sites, although Cu/ZSM5, Fe/ZSM5 and MnO_x/ZSM5 have slightly more weak acid sites than strong sites while VO_x/ZSM5 have the inverse proportion (Table 7.6, Weak/Strong).

Table 7.6: Acidic and redox properties of metal/zeolites.

Sample	Acid properties		Redox properties		
	mmol NH ₃ /g	W/S	T _{max} , °C	H ₂ /M	Main species
Cu/ZSM5	0.52	1.27	214	1.05	CuO, Cu ⁺²
Fe/ZSM5	0.45	1.12	353	0.85	Fe ₂ O ₃ , Fe ⁺²
MnO _x /ZSM5	0.75	1.10	305	0.59	Mn ₂ O ₃ , MnO ₂
VO _x /ZSM5	0.79	0.82	522	0.74	Crystalline V ₂ O ₅
VO _x /TiO ₂	0.23	---	450	1.01	Polymeric VO _x

**Figure 7.10:** A) NH₃-TPD profiles and B) H₂-TPR profiles of metal/zeolites.

The reducibility of metal/zeolites, measured by H₂-TPR (Figure 7.10-B) changes considerably from one sample to the other. Table 7.6 shows the reduction temperatures, consumed H₂ moles per metal mol (H₂/M) and the expected surface species. The reduction of Cu/ZSM5 catalyst occurs at lowest temperature, followed by MnO_x/ZSM5, Fe/ZSM5, reference VO_x/TiO₂ and VO_x/ZSM5, respectively. The low (200 °C) and high (375 °C) reduction peaks of Cu/ZSM5 catalyst are assigned to bulk CuO and Cu⁺² cations exchanged on

the zeolite, respectively [72]. Both species are important in the combined abatement of NO and o-DCB. Bulk CuO catalyzes the oxidation of NO to NO₂ and Cu⁺² ion maintains high NO_x conversion at high temperature [72, 218], expecting high NO and o-DCB conversions at low temperature and broad working window.

MnO_x/ZSM5 is the next reducible catalyst and its reduction profile shows two reduction peaks at 305 and 380 °C associated to the consecutive reduction steps of MnO₂: MnO₂/Mn₂O₃–Mn₃O₄–MnO [219, 220]. However, quantitative results confirm that both species, MnO₂ and Mn₂O₃, coexist on the surface of MnO_x/ZSM5 because the experimental H₂/Mn ratio of 0.59 is between the nominal ratios to completely reduce MnO₂ (1) and Mn₂O₃ (0.5) to MnO. According to the literature, MnO₂ seems to be the most active species in both reactions [51, 207].

The H₂-TPR profile of Fe/ZSM5 could be divided in three zones of H₂ consumption: 240–480, 480–680 and > 800 °C. In the first range two small peaks are distinguished which could correspond to the reduction of Fe₂O₃ into Fe₃O₄ and/or FeO (350 °C) and to the reduction of Fe₃O₄ small nanoclusters to FeO (415 °C) [204]. A broad reduction peak between 480 and 680 °C could be associated to the reduction of Fe⁺² ions to Fe⁰ and finally the peak above 800 °C is due to slow reduction of Fe⁺² attached to zeolite framework to Fe⁰ [218, 221]. The overall reduction of Fe₂O₃ consumes a H₂/Fe ratio of 1.5 and the experimental 0.85 data could confirm the presence of both oxidation states and/or the uncompleted reduction of Fe⁺³ to Fe⁰, clearly observed with an unfinished reduction peak at high temperature [222].

Finally, VO_x/ZSM5 catalyst shows two reduction peaks at 515 and 575 °C associated mainly to crystalline V₂O₅ species reduction, whereas VO_x/TiO₂ catalyst shows a unique H₂ consumption peak at lower temperature (450 °C) related chiefly to polymeric species reduction (Section 7.1.2).

Then, in Figure 7.11 the catalytic performance of characterized metal/zeolites in the $dDiNO_x$ is combined with the reference VO_x/TiO_2 catalyst. VO_x/TiO_2 catalyst shows the best catalytic performance at low temperature. Cu/ZSM5 and Mn/ZSM5 ignition curves are slightly shifted to higher temperature whereas $VO_x/ZSM5$ and Fe/ZSM5 show significantly lower catalytic performance, especially for o-DCB oxidation reaction. Thus, the activity order for NO reduction regarding T_{50} value is: VO_x/TiO_2 (150 °C) > $MnO_x/ZSM5$ (178 °C) > Cu/ZSM5 (185 °C) > $VO_x/ZSM5$ (205 °C) > Fe/ZSM5 (310 °C), whereas the activity order for o-DCB oxidation is VO_x/TiO_2 (265 °C) > Cu/ZSM5 (310 °C) > $MnO_x/ZSM5$ (365 °C) > Fe/ZSM5 (420 °C) > $VO_x/ZSM5$ (430 °C).

Since the metal content is not exactly the same in all the samples, the TOF was calculated (Eq. 5.2) at 150 and 300 °C in the case of NO reduction and o-DCB oxidation reaction, respectively (Table 7.7). Both reactions are properly described by the first order kinetic, since a good fit of the experimental data (symbols) to first order kinetic equation (solid line), is shown in Figure 7.11. The lowest metal content of ion exchanged Cu/ZSM5, makes it the sample with the highest specific catalytic activity in o--DCB oxidation ($15.7 \cdot 10^{-5} s^{-1}$), closely followed by the reference VO_x/TiO_2 sample ($14.5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$). Cu/ZSM5 is also the most reducible sample (Figure 7.12-B). Similarly, though the ignition curves of Cu/ZSM5 and $MnO_x/ZSM5$ for NO reduction are very close, the former shows significantly higher TOF. $MnO_x/ZSM5$ ($6.07 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) and $VO_x/ZSM5$ ($4.65 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) show similar TOF values for NO reduction whereas $MnO_x/ZSM5$ ($3.1 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) is considerably more active than $VO_x/ZSM5$ ($0.4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) for o-DCB oxidation. Finally, Fe/ZSM5 is by far the less active catalyst for both reactions.

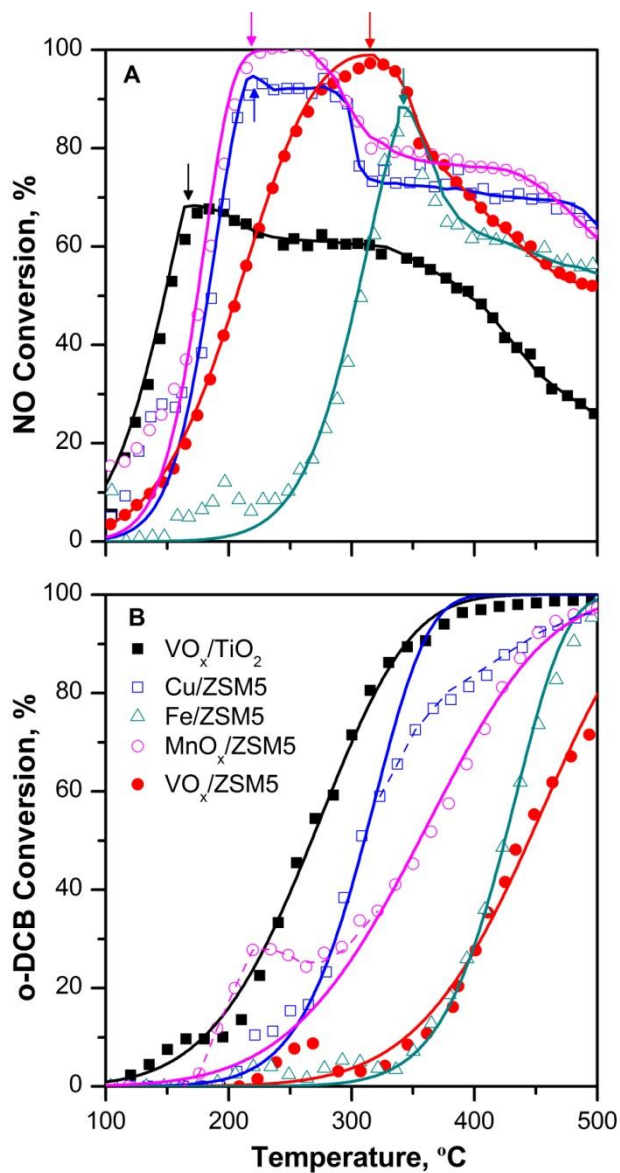


Figure 7.11: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over different metal/zeolite catalysts and reference VO_x/TiO_2 (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).

However, at high temperature all the zeolites show notably higher conversion than the reference VO_x/TiO_2 catalyst. The highest NO conversion is achieved using $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ and $\text{VO}_x/\text{ZSM5}$ samples ($\sim 100\%$) followed by $\text{Cu}/\text{ZSM5}$ and $\text{Fe}/\text{ZSM5}$. Figure 7.12 shows the relationship between NO maximum conversion and the samples total acidity, evidencing an asymptotic conversion increment until a maximum acidity ca. $0.7 \text{ mmol NH}_3/\text{g}$.

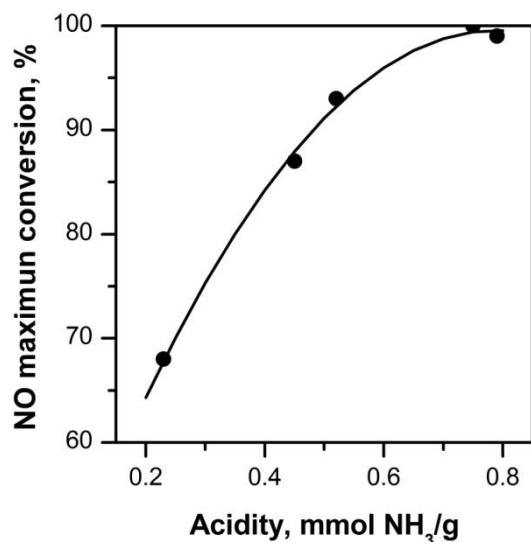


Figure 7.12: Relationship between acidity and NO maximum conversion over metal/zeolites.

Regarding products distribution, zeolite based catalysts form less CO than the reference VO_x/TiO_2 catalyst. Obtained CO, N_2O and polychlorinated hydrocarbons maximum concentrations are summarized in Table 7.7. Unfortunately, metal/zeolites produce TCB (trichlorobenzene) evidencing the presence of chlorination reactions [216]. Although TCB was detected as trace (0.5-4 ppm) over $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$, $\text{VO}_x/\text{ZSM5}$ and $\text{Fe}/\text{ZSM5}$, TCB is formed in significant quantities (30 ppm) over $\text{Cu}/\text{ZSM5}$, since CuO is highly efficient

catalyzing PCDD/Fs formation from chlorinated aromatic compounds [223]. The formation of TCB occurs around 300 °C and shows a maximum of its formation ca. 370 °C. Since the formation of 1 mole of TCB requires 1.5 moles of o-DCB, 45% of selectivity is estimated. Moreover, over Cu/ZSM5 traces of tetrachloroethylene were also detected. Therefore, it can be concluded that Cu/ZSM5 provides high activity on o-DCB oxidation due to the sum of chlorination and oxidation reactions. This explains the lack of adjustment of the Cu/ZSM5 catalyst to first-order kinetic in the oxidation of o-DCB at high temperature (Figure 7.11).

Table 7.7: Activity results of metal/zeolites.

Sample	TOF, $s^{-1} 10^{-5}$		Working window, °C			C_{max} , ppm		
	$NO_{150\text{ °C}}$	$o\text{-DCB}_{300\text{ °C}}$	T_l^a	T_u^b	A_m^\dagger	CO	TCB	N_2O
Cu/ZSM5	11.7±3.8	14.6±4.9	320	520	200	125	30	15
Fe/ZSM5	0±1.1	0.2±1.0	430	444	10	180	3	0
MnO_x /ZSM5	6±1.1	2.9±1.0	370	500	130	125	4	40
VO_x /ZSM5	4.7±0.6	0.4±0.2	---	---	---	100	0.5	20
VO_x /TiO ₂	27.4±7.7	14.8±8.6	285	330	40	320	0	120

a T_l :T lower b T_u =T upper † A_m : Amplitude

On the other hand, N_2O formation is practically negligible with all the zeolite based catalysts. Maximum 20 ppm of N_2O is obtained with all of them except with MnO_x /ZSM5, which achieves 40 ppm at 270 °C, temperature where maximum NO conversion is obtained.

Catalyst stability is an important factor for commercial scale applicability. Then, durability was measured during 12 hours reaction tests at constant temperature, which were chosen near the working window. As shown in Figure 7.13 all the catalysts are almost stable in the studied reaction conditions.

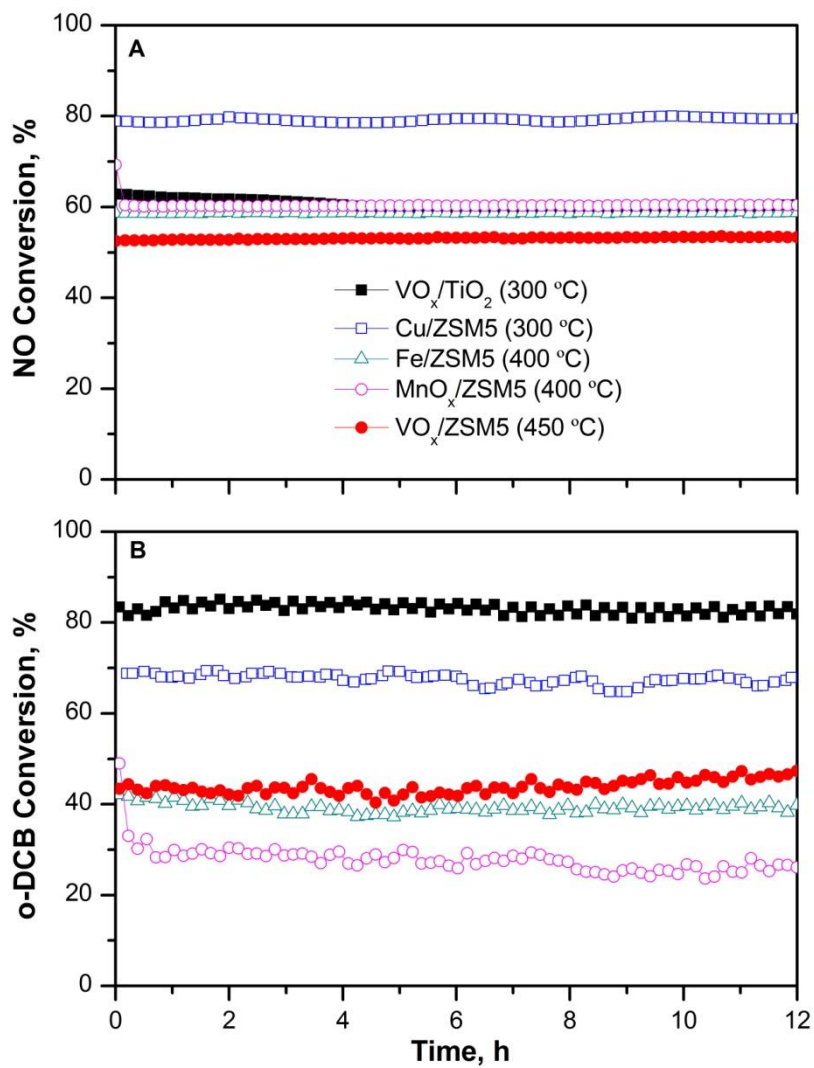


Figure 7.13: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the stability tests of the simultaneous abatement over metal/zeolite catalysts and reference VO_x/TiO₂ (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

7.2. MANGANESE OXIDE BASED CATALYSTS

In recent years MnO_x based catalysts are gaining much attention as low temperature SCR catalysts [51, 52], since contain variable valences and various type of labile oxygen which are necessary to complete the catalytic cycle. For the same reasons, an increasingly number of works on the oxidation of chlorinated VOC over MnO_x based catalysts [207, 224-226] is publishing. However, to the best of our knowledge, there is no research work which deals with the combined abatement of NO_x and PCDD/Fs and hence it will be studied in this section.

MnO_x have been studied as bulk catalyst [227] and as supported on Al₂O₃ [207, 224], TiO₂ [51, 208, 224, 225], SiO₂ [224], zeolites [208], activated carbon [52, 226], etc. Moreover, it has been found that bimetallic and composite oxide catalysts containing Mn are both more active and more selective than pure MnO_x [53, 228].

It is generally accepted that MnO_x amorphous is much more active than the corresponding crystalline form [51, 53]. The crystallinity depends on the preparation method and calcination temperature [229]. In this sense, sol-gel [230] and precipitation [74, 229] methods lead to form highly amorphous species even with high MnO_x content.

With respect to the mechanism, most researchers believe that NH₃ is adsorbed and activated on Lewis acid center and could react with surface oxygen species and or gas phase O₂, NO and NO₂ by Eley-Rideal type mechanism [231-233]. Others, claim that absorbed NH₃ reacts with an activated nitrite intimate adsorbed on the surface through Langmuir-Hinshelwood mechanism [54, 219, 233]. In the case of the oxidation of chlorinated aromatic compounds, very little research works report data on reaction mechanism. But, it is extensively accepted that the catalytic combustion of organic compounds over transition metal oxides, involves a

Mars–Van Krevelen mechanism, where the adsorbed organic molecules are primarily oxidized by the lattice oxygen of metal oxides. As over VO_x/TiO_2 based catalysts, various authors propose that chlorobenzene molecule is firstly dissociatively adsorbed on the sites of transition metal oxide through abstraction and subsequently, the adsorbed species suffers from an electrophilic substitution, before being oxidized to the final products [62, 126, 234, 235].

It should be pointed out that MnO_x based catalysts are also active for NO oxidation reaction (Eq. 4.1) [74, 236]. Then, high amount of NO_2 is expected which is so beneficial to accelerate redox steps, as it has been already confirmed in this work (Chapter 4).

In light of the above, two groups of MnO_x based catalysts were selected for research as alternative to VO_x/TiO_2 for the *dDiNOx* process. On the one hand, MnO_x was supported over different supports such as TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 and H-ZSM5 in order to vary the surface properties and the acidity of the catalyst. On the other hand, MnO_x - CeO_2 composite oxide catalysts were prepared by co-precipitation method, varying Mn/Ce molar ratio to find an optimal composition. As in previous section, VO_x/TiO_2 is used as the reference of commercial catalyst.

7.2.1 MnO_x SUPPORTED AS ALTERNATIVE CATALYST

The characterization results of supported MnO_x catalysts are summarized in Table 7.8. The real Mn loading measured by ICP-AES is ca. the nominal ratio of 3%, fixed to compare catalysts with the same metal content (Mn and V).

The fact of using different nature supports, leads to big differences between catalysts textural properties. N_2 isotherms and pore size distribution are compared in Figure 7.14. $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ catalyst isotherm fits to type I

IUPAC classification, characteristic of microporous materials. Hence, is the catalyst with highest BET surface area ($294 \text{ m}^2/\text{g}$), and therefore the formation of most dispersed MnO_x species is expected. Otherwise, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ and $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts are mesoporous materials and their isotherms are identified as type IV. Therefore, it is assumed that there will not be mass transfer limitations within Al_2O_3 and CeO_2 pores since these are much wider than the H-ZSM5 supports, where the absence of diffusion control has been experimentally tested in Section 7.1.1.

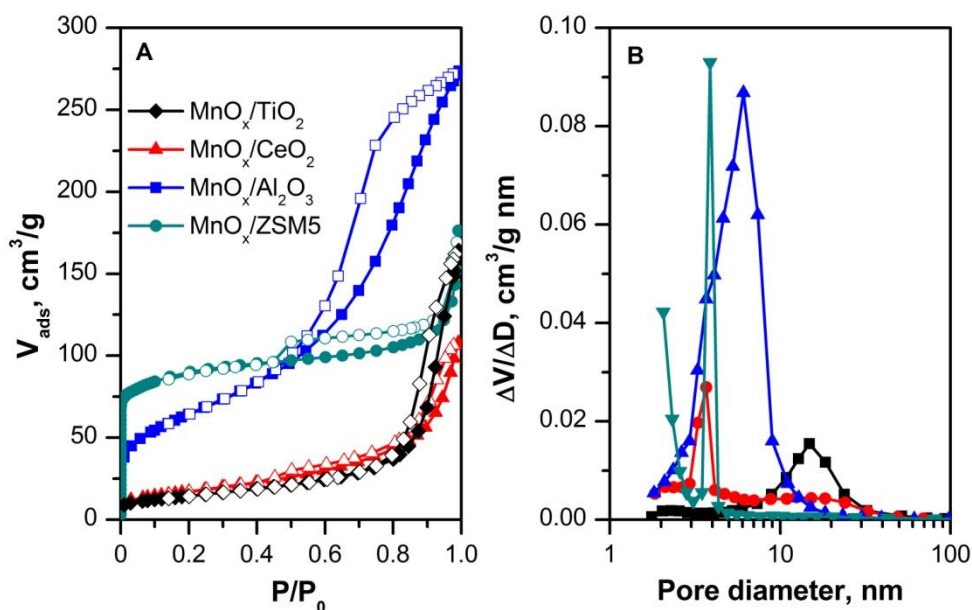


Figure 7.14: A) N_2 isotherms and B) mesoporous size distribution of MnO_x supported catalysts.

The crystalline structure of the catalysts also conforms to the respective support crystal phase. MnO_x is spread in amorphous form since the diffraction peaks assigned to crystalline MnO_x (Table 2.1) are not detected in XRD patterns (Figure 7.15-A). $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst diffractogram shows the characteristic peaks attributed to the TiO_2 anatase crystalline phase (Table 2.1). $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ shows the peaks assignable to a cubic fluorite

structure (Table 2.1). $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ is nearly amorphous, only weak peaks assigned to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are detected (Table 2.1). MnO_x impregnation does not modify the crystalline H-ZSM5 structure (Table 2.1).

Table 7.8: Characterization results of MnO_x supported catalysts.

Sample	Mn % wt.	S_{BET} m^2/g	Crystal phase	mmol NH_3/g	B/L	T_{max} $^{\circ}\text{C}$	H_2/Mn
$\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$	2.75	52.2	Anatase	0.27	0	330	1.05
$\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$	3.42	62.2	Fluorite	0.08	0	125	1.40
$\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.53	233	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.31	0	315	0.62
$\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$	3.67	294	H-ZSM5	0.48	0.71	305	0.59
VO_x/TiO_2	2.94	58.9	Anatase	0.23	0.55	450	---

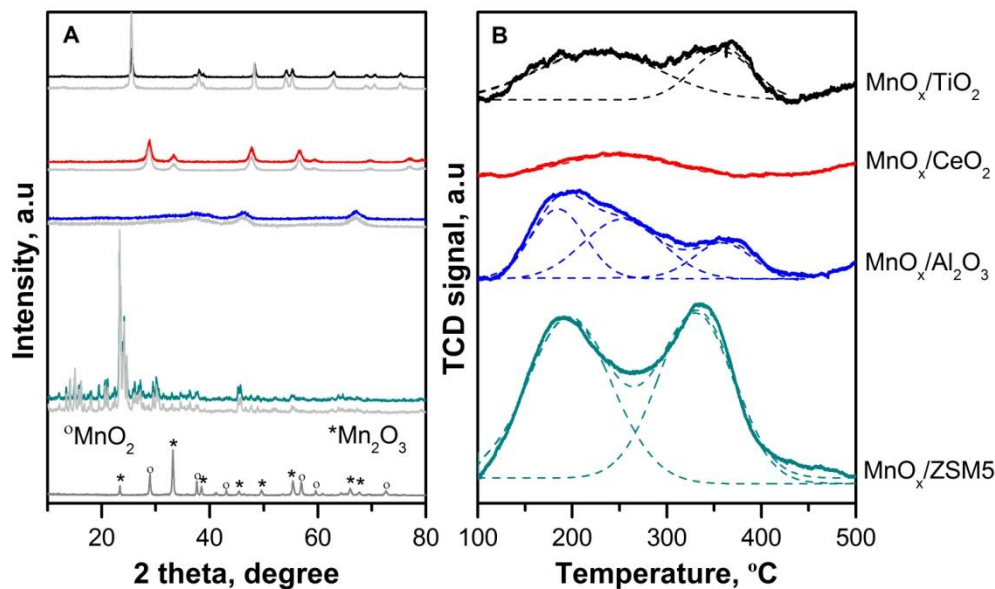


Figure 7.15: A) XRD patterns and B) NH_3 -TPD profiles of MnO_x supported catalysts.

NH_3 -TPD profiles (Figure 7.15-B) also evidence the differences in acidic properties. By far $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ is the most acid catalyst (0.48 mmol NH_3/g), with markedly distinguished weak and strong acid sites. $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and

MnO_x/TiO₂ show middle acidity values of 0.31 and 0.27 mmol NH₃/g, respectively. In MnO_x/Al₂O₃ the contribution of weak and medium acid sites to the total acidity is higher, while in MnO_x/TiO₂ the contribution of strong is higher. Finally, MnO_x/CeO₂ catalyst hardly desorbs NH₃. Regarding the nature of the acid sites, the FT-IR analysis only evidences the presence of Brønsted type acid sites on MnO_x/CeO₂/ZSM5 sample (Table 7.8).

The reducibility of catalysts with H₂ is compared in Figure 7.16, where the reduction profiles of bare supports are also displayed colored grey. The reduction temperatures of the first reduction peaks are summarized in Table 7.6 and despite the expected low dispersion of MnO_x on MnO_x/CeO₂ catalyst due to its low surface area, is the most reducible sample followed by the MnO_x/ZSM5, MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x/TiO₂, respectively. The high reducibility of MnO_x supported on CeO₂ is due to interactions between Mn and Ce species which increases the reducibility of both MnO_x and CeO₂ [237, 238]. Otherwise, the low reducibility of MnO_x/TiO₂ and MnO_x/Al₂O₃ could be due to the high amount of surface Mn²⁺ species identified by XPS and discussed below.

The reduction of MnO_x takes place in the following order MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO [237, 239], so different reduction peaks can be distinguished in the H₂-TPR profiles. However, the estimation of each species contribution by deconvolution is almost impossible since different Mn oxidation states could overlap. The H₂/Mn ratio of 0.62 and 0.59 obtained by MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x/ZSM5, respectively, are between the nominal ratio of 1 and 0.5 associated to the complete reduction of MnO₂ and Mn₂O₃ to MnO, respectively. Otherwise, MnO_x/CeO₂ and MnO_x/TiO₂, show higher H₂ consumption than the nominal (H₂/Mn > 1) (Table 7.8) due to the overlapping of MnO_x and support reductions. This fact is clearly shown in Figure 7.16. Istadi et al. [238] confirmed that the reducibility of CeO₂ improves by Mn addition, so the shoulder at the high temperature reduction peak of MnO_x/CeO₂ sample (ca. 370 °C) is due to CeO₂ reduction. On the other hand,

Lee et al. [240] also observed the simultaneous reduction of TiO_2 and MnO_x at high temperature.

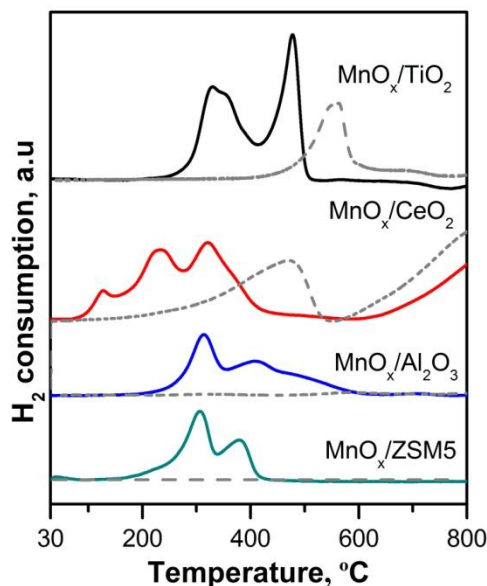


Figure 7.16: H₂-TPR profile of MnO_x supported catalysts (color line) and the corresponding supports (grey line).

The chemical state of the Mn is believed to be important in both reactions, and accordingly, the spectroscopic techniques such as XPS and UV-Vis were used. The binding energies at the 640-650 region can be attributed to $\text{Mn}(2\text{P}_{3/2})$ and most of the authors agree that the binding energy intervals 639-640, 640-642 and 642-643 eV are assigned to the Mn^{2+} , Mn^{3+} and Mn^{4+} species, respectively [90, 92]. The fourth peak centered on 645 eV is suggested to be a shakeup satellite of the Mn^{2+} peak (Mn^{2+*}) [91]. As Figure 7.17-A and Table 7.9 show, only Mn^{2+} and Mn^{4+} are identified in $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$. Although binding energy values of Mn^{2+} and Mn^{3+} are very close, the satellite associated to Mn^{2+} is clearly distinguished at high binding energy. In addition, the comparison between $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ and bare TiO_2 UV-Vis spectra (Figure 7.17-B and C) shows that the addition of MnO_x shifts the anatase

intense adsorption band to higher wavelength and becomes wider at 350 nm. This fact is likely due to the high amount of Mn^{4+} since $\text{O}^{2-}\text{--Mn}^{4+}$ CT characterized by an intense adsorption band at 350 nm [241, 242].

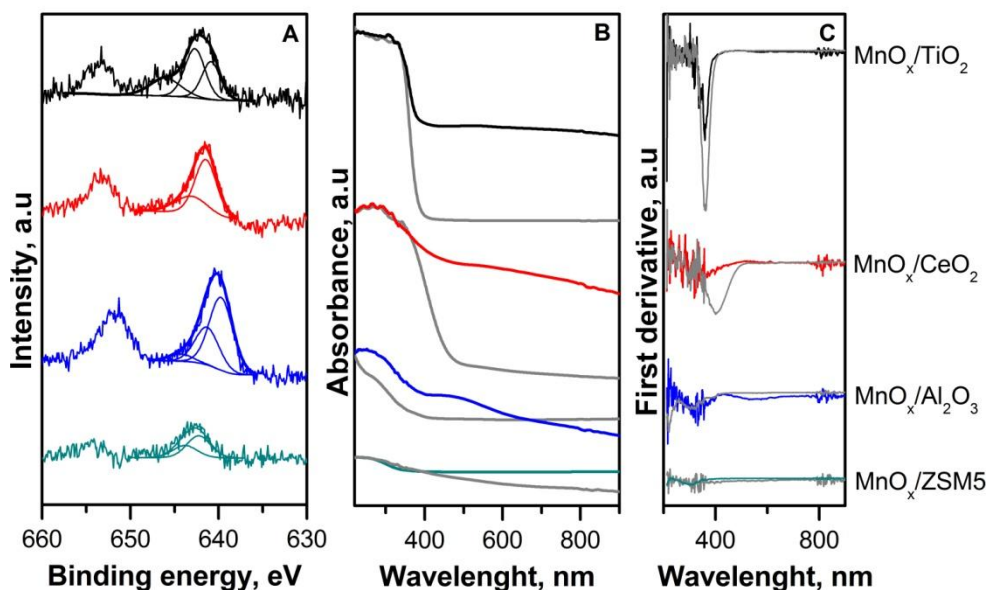


Figure 7.17: A) XPS spectra of Mn(2p), B) UV-Vis spectra and C) first derivative of UV-Vis spectra of MnO_x supported catalysts.

The XPS spectrum of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample was deconvoluted in three different peaks. On the one hand, Mn^{2+} is clearly identified because of the satellite at high binding energy (644.3 eV). On the other hand, the binding energy of 641.3 eV can be associated to Mn^{+3} which is proved in combination with UV-Vis spectrum (Figure 7.17-B); the low UV-Vis absorbance of Al_2O_3 support leads to well distinguished the adsorption band associated to Mn^{+3} in $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample. A broad adsorption band in the range 200-350 nm is due to overlapping of tetrahedral (270 nm) and octahedral (330 nm) Mn^{3+} species $\text{O}^{2-}\text{--Mn}^{3+}$ CT bands. In addition, a broad band between 450-550 nm is tentatively associated to d-d transition of Mn^{3+} [243]. Noteworthy that an

additional adsorption band ca. 250 nm associated to $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ CT [243] cannot be ruled out.

Table 7.9: XPS quantitative results of MnO_x supported catalysts.

Sample	Mn 2P3/2, BE				Mn 2P3/2 area			O1s, BE
	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ^{2+*}	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
MnO _x /TiO ₂	640.9	---	642.7	646.0	56	---	44	529.9 [244]
MnO _x /CeO ₂	---	641.4	643.0	---	---	68	32	529.4 [92]
MnO _x /Al ₂ O ₃	639.7	641.3	---	644.3	68	32	---	529.4 [245]
MnO _x /ZSM5	---	642.3	643.8	---	---	63	37	532.7 [246]

Otherwise, Mn³⁺ and Mn⁴⁺ are the main oxidation states in MnO_x/CeO₂ and MnO_x/ZSM5 samples. The comparison between the UV-Vis spectra of MnO_x/CeO₂ and bare CeO₂ UV-Vis, reflects that the intense band associated to CeO₂ is shifted to lower wavelength due to MnO_x impregnation, clearly noted on the spectrum of first derivative (Figure 7.19-C). This fact might be due to the $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$ CT adsorption bands at 270 and 330 nm. The high contribution of Mn³⁺ is also observed in the broad band ca. 450-550 nm associated to d-d transition of Mn³⁺ [243]. Otherwise, the binding energies of MnO_x/ZSM5 are little shifted to higher values but they are in line with the literature values [247]. Interactions between supports and/or heteroatoms could shift those values [241], suggesting that the Mn could be as exchanged ion instead of deposited as oxide. The absence of adsorption bands in MnO_x/ZSM5 UV-Vis, conforms this conclusion.

Finally, O1s binding energies of all the catalysts are in line with the corresponding supports binding energies (Table 7.9). Thus, once characterized and identified the differences between the MnO_x supported samples, their catalytic performance is compared with VO_x/TiO₂ sample in Figure 7.18.

Unlike with the zeolites, ignition curves of MnO_x/CeO₂ samples are definitely shifted to lower temperature than the reference VO_x/TiO₂ sample. MnO_x/Al₂O₃ catalyst shows the same NO conversion as VO_x/TiO₂ at low temperature range (zone I), but significantly lower conversion of o-DCB. Contrarily, MnO_x/ZSM5 shows higher conversion of o-DCB at low temperature whereas markedly lower conversion at high temperature. MnO_x/TiO₂ is the sample with the lowest conversion of o-DCB in the whole range of temperature. Thus, the activity order regarding T₅₀ for NO reduction is MnO_x/CeO₂ (135 °C) > MnO_x/Al₂O₃ (163 °C) > MnO_x/ZSM5 (180 °C) > VO_x/TiO₂ (200 °C), while for o-DCB the order is MnO_x/CeO₂ (230 °C) > MnO_x/ZSM5 (360 °C) > MnO_x/Al₂O₃ (400 °C) ~ MnO_x/TiO₂ (405 °C).

A linear relationship has been found between catalyst activity and MnO_x reducibility (MnO_x/CeO₂ > MnO_x/ZSM5 > MnO_x/Al₂O₃ > MnO_x/TiO₂). Figure 7.19 shows the reduction temperature of the catalysts (obtained by H₂-TPR) and the T₅₀ values of both reactions. Yu et al. [248] also found that the reducibility is the main catalytic property responsible for the activity of Mn-Ce-La-O mixed oxide on chlorobenzene combustion. In addition, Peña et al. [51] studied SCR reaction over catalysts with different Mn loading and calcination temperatures and they found that the most reducible catalyst was the most active as well. Then, the lower activity of MnO_x/TiO₂ than MnO_x/ZSM5 [208] and MnO_x/Al₂O₃ [249] in contrast to the literature, could be explained due to high amount of Mn²⁺ (Table 7.10).

Unlike zeolites, no direct relationship between the acidity of the catalysts and the maximum NO conversion was found within the group of supported MnO_x catalysts. MnO_x/CeO₂ is rather less acid than MnO_x/Al₂O₃ and VO_x/TiO₂ but produces higher NO conversion. Anyway, MnO_x/ZSM5 still reaches the highest NO conversion followed by MnO_x/TiO₂. Both samples show the highest number of strong acid sites, which could be responsible of adsorption stages at high temperature.

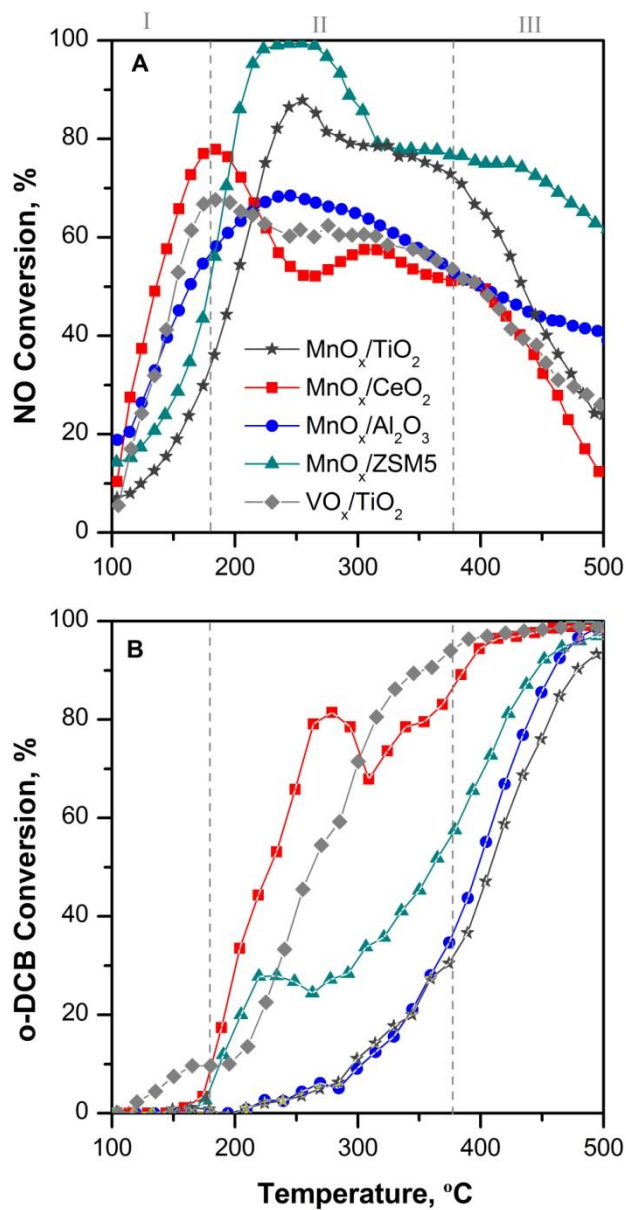


Figure 7.18: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over MnO_x supported catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% CO₂, 2 L_N/min, 1.5 atm and 80 L_N/(h g)).

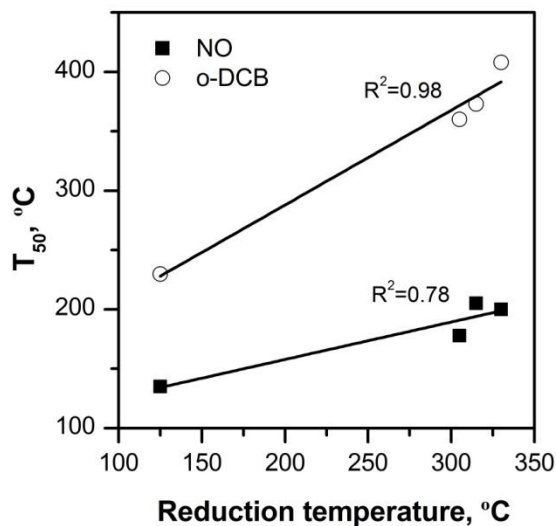


Figure 7.19: T_{50} as a function of reduction temperature with H_2 over MnO_x supported catalysts.

Regarding to the temperature working window, the behavior of supported MnO_x samples is worse than zeolite based catalyst. Only $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ sample is able to convert more than 60% of NO and o-DCB simultaneously in the range of 370 to 500 °C. The rest of the samples do not comply the selected criterion for effective abatement of both pollutants (more than 60% of both pollutants conversion).

Another fact of o-DCB light-off curves worth to mention is the drastic deviation from the typical S-shape, particularly in the case of $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ and $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$. The conversion of o-DCB increases exponentially up to a maximum, then decays during an interval of around 50 °C, and finally, at higher temperature, it recovers the growing trend. This decrease of the conversion could be due to surface chlorination at low temperature, as it has been reported by several authors [249-251]. This fact is particularly remarkable for $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ catalyst, due to its highest activity at low temperature. In order to confirm this hypothesis, stability tests of bulk MnO_x

were carried out in stationary conditions, by measuring NO and o-DCB conversion as a function of time-on-stream, as shown in Figure 7.20. Bulk MnO_x was used, in order to avoid any interference associated to the possible deactivation of support.

At 200 °C both NO and o-DCB conversions decrease within the first hour of operation. On the contrary, at 300 °C conversions are completely stable long time on stream, due to the fact that the higher temperature allows the desorption of adsorbed chlorine. The fact that conversion of both NO and o-DCB are affected by chlorine adsorption, involves a competitive mechanism as in the case of VO_x based catalysts.

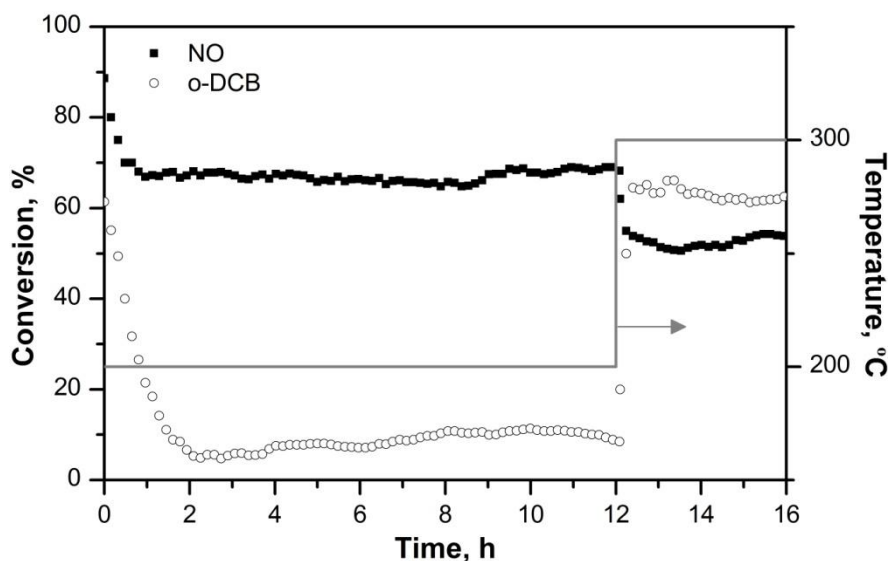


Figure 7.20: Stability test of pure MnO_x at 200 and 300 °C (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $\text{L}_N/(\text{h g})$).

In terms of MnO_x species, MnO_2 is believed to be the most active in NO reduction [51, 53, 247] and o-DCB oxidation [226, 239]. Accordingly, MnO_2 is the most reducible form (Figure 7.19). On the other hand, Lewis acid sites are reported to be involved in NH_3 adsorption [54, 233] and also in the adsorption

of chlorobenzene through its atom(s) [62, 126, 234, 235]. In order to confirm such competitiveness, new stationary catalytic tests were carried out by feeding NO and o-DCB separately (independent reactions) and concurrently (simultaneous reaction) over bulk MnO_x at 300 °C (Figure 7.21). Moreover, an additional experiment was carried out by increasing progressively the relative amount of NH_3 in the feed-stream.

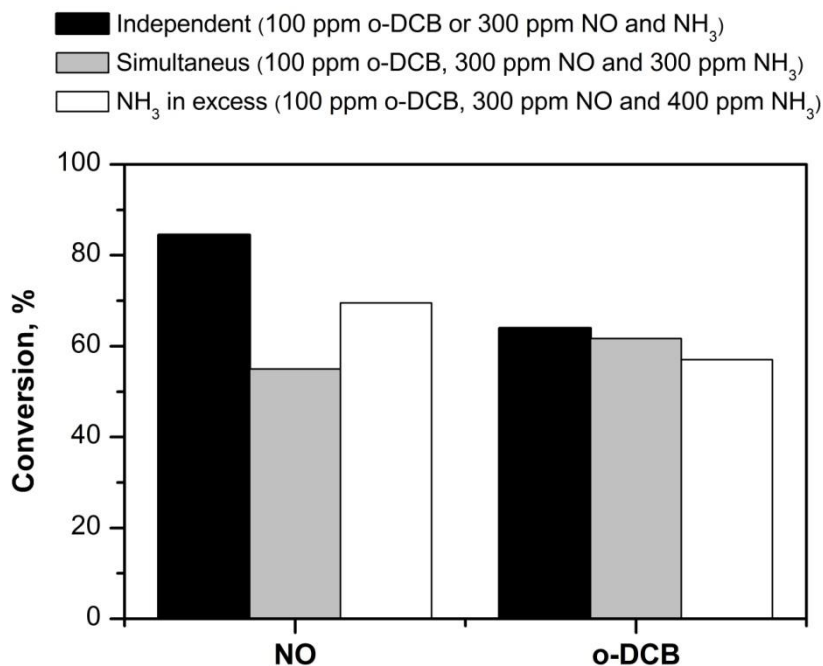


Figure 7.21: NO and o-DCB conversion with different reactor feed over pure MnO_x at 300 °C (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 L_N/min , 1.5 atm and 80 $L_N/(h g)$).

At a constant temperature of 300 °C and by feeding NO and o-DCB separately, conversions are ca. 85% and 65%, respectively. However, by feeding NO and o-DCB concurrently, the conversions decrease to 55% and 60%, respectively. Such results confirm a competition of both reactions for the same sites. The less severe conversion drop of o-DCB could be due to the promotional effect of NO_2 in a redox step confirmed in the previous Chapter 4

for VO_x/TiO_2 catalyst. The simultaneous reaction carried out under excess of NH_3 , confirms the competition between NO reduction and o-DCB oxidation for the acid sites, probably Lewis type [54, 62, 126, 219, 231-235]. The conversion of o-DCB is reduced from 60 to 55% and the NO conversion of NO is increased from 55 to 70%. Unexpectedly, NO conversion under excess of NH_3 is still lower than when the stoichiometric NO/ NH_3 (1:1) ratio is fed in the absence of o-DCB (independent reaction). Apart from the competitive mechanism for the same active sites, reaction between NH_3 and HCl to form NH_4Cl (Eq. 4.8) could also be occurring [132]. In this regard, high amount of white salt was recovered from the filter downstream the reactor.

Regarding reaction products, it is to be noted that the formation profile of N_2O shows two maximums, especially over most active $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ catalyst (Figure 7.22-A). The first one is centered at ca. NO maximum conversion, whereas the second one is obtained at high temperature, when NO conversion is sharply decreasing. This fact reflects that N_2O might be formed by different reactions already mentioned along Chapter 4 (Eq. 4.2-4.5). The highest and the lowest concentration of N_2O obtained with $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ and $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ samples, respectively, is explained by: the highest reactivity of surface oxygen species in its formation [219, 252] and the highest activity of isolated Mn^+ ions in its decomposition reaction [253].

The highest oxidation power of $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ catalyst also leads to oxidize o-DCB almost totally, noted by less formation of CO over $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ than over the rest of samples (Figure 7.22-B). At most, ca. 120 ppm of CO was formed over $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ and $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts while only 40 ppm over $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$. Regarding other reaction products, only traces of TCB were detected with $\text{MnO}_x/\text{ZSM5}$ as it has been discussed previously in Section 7.1.3.

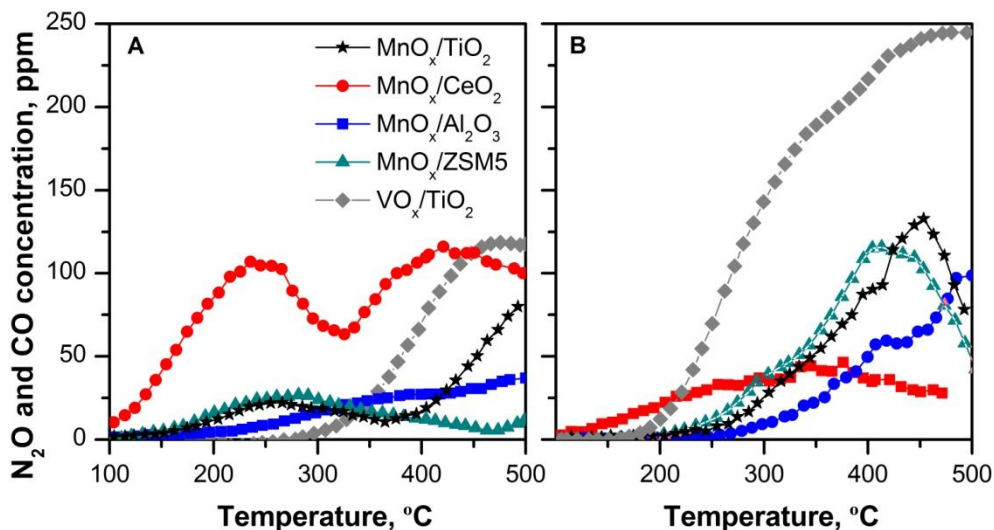


Figure 7.22: A) N_2O and B) CO formation in the simultaneous abatement over MnO_x supported catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO , 300 ppm NH_3 , 10 % O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$ and 1.5 atm).

7.2.2 MnO_x - CeO_2 MIXED OXIDES AS ALTERNATIVE CATALYST

As a result of the excellent activity of $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ sample found in the previous section, research on new formulations combining MnO_x and CeO_2 went further. Since reducibility was found to be the key factor for high activity at low temperature, the enhancement of the oxygen mobility was the goal to pursue. MnO_x - CeO_2 mixed oxides are reported to be very active catalysts because manganese and cerium oxides form solid solution, in which oxygen reservoir of CeO_2 and mobility of oxygen species is greatly enhanced [254].

It has been found that the preparation method significantly affects the catalytic performance of MnO_x - CeO_2 . Previous research [74] has proved that the MnO_x - CeO_2 prepared by co-precipitation is more active than that prepared by impregnation method since Mn-Ce interactions are enhanced. Then, MnO_x - CeO_2 samples with different Mn/Ce ratio were prepared and their

chemical and textural properties are summarized in Table 7.10. By ICP-AES analysis, the nominal molar ratios of Mn/Ce (15/85, 50/50 and 85/15) were confirmed and are used to abbreviate each sample. In addition, pure CeO₂ (0Mn-100Ce) and pure MnO_x (100Mn-0Ce) were also prepared as a reference.

Table 7.10: MnO_x-CeO₂ catalysts chemical composition and textural properties.

Sample	Mn, wt.%	Ce, wt.%	S _{BET} , m ² /g
0Mn-100Ce	0.0	66.8	101
15Mn-85Ce	4.9	72.3	114
50Mn-50Ce	20.2	53.4	95
85Mn-15Ce	45.6	21.9	121
100Mn-0Ce	69.7	0.0	46
VO _x /TiO ₂	---	---	58.9

Bulk MnO_x shows the lowest BET area of 46 m²/g while pure CeO₂ (101 m²/g) shows similar surface area than MnO_x-CeO₂ (95-121 m²/g) samples. Even when a little increase in the catalysts surface area can be identified with the addition of CeO₂ into MnO_x, there is not a linear dependence between the Mn/Ce ratio and the BET surface area. In line with the work reported by Qi et al. [232], the equimolar catalyst (50Mn-50Ce) has the lowest BET area. Otherwise, 85Mn-15Ce presents the highest surface area.

N₂ isotherms of all the samples (Figure 7.23-A) fit to type IV IUPAC classification, characteristic of mesoporous materials. However, although the hysteresis are type H3, they show different form due to changes on pore size distribution (Figure 7.23-B). The equimolar sample (50Mn-50Ce) is the most homogenous. Contrarily, smaller pores become predominant as CeO₂ content increases while bigger pores increase with the MnO_x loading [229].

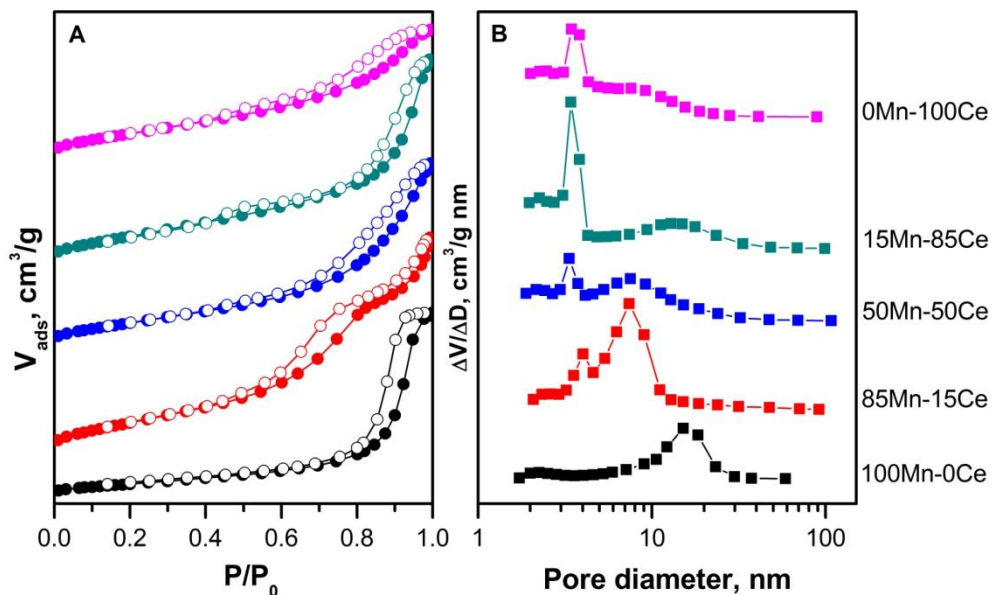


Figure 7.23: A) N_2 isotherms and B) mesoporous pore distribution of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts.

Figure 7.24-A shows the XRD patterns of all the samples. A weak crystallization of Mn_2O_3 can be observed in pure MnO_x pattern (Table 2.1), whereas the diffraction peaks in the pure CeO_2 pattern, can be attributed to the cerianite in form of cubic fluorite structure (Table 2.1). The diffraction peaks in $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ samples are associated to fluorite and their intensity reduces as Mn/Ce ratio increases. The absence of highly crystalline MnO_x indicates: i) the formation of solid solutions between MnO_x and CeO_2 , in which Mn species come into the fluorite structure [90, 91] or ii) the high dispersion of MnO_x [74]. The shift to slight higher values of Bragg angles in the diffraction peaks of CeO_2 in the range of $28,7^\circ\text{-}29,0^\circ$ observed in $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ samples, confirms that interactions between Ce and Mn exist [229, 251].

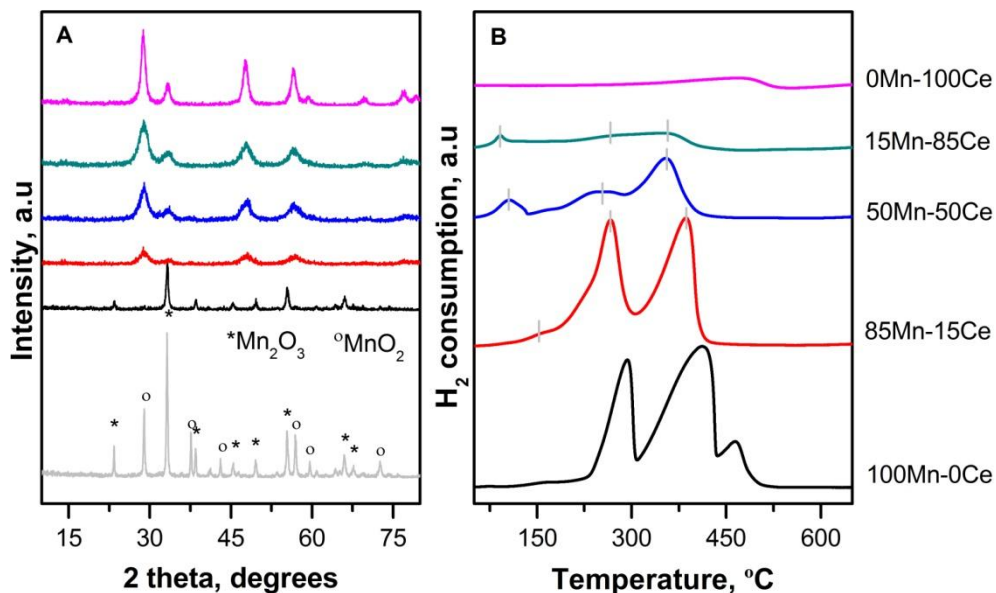


Figure 7.24: A) XRD patterns and B) H₂-TPR profiles of MnO_x-CeO₂ catalysts.

H₂-TPR profiles shown in Figure 7.24-B confirmed the higher reducibility of the bimetallic MnO_x-CeO₂ catalysts than the bulk MnO_x and CeO₂ [251]. In addition, the reducibility of MnO_x-CeO_x samples increases by the CeO₂ content. This fact is due to defects generation throughout CeO₂ matter because of Mn^{3+/4+} addition. Defects greatly enhance the oxygen mobility [229, 237] and hence the reducibility of both, MnO_x and CeO₂ [229, 238]. The reduction temperature of the first reduction peaks are, 90, 105 and 160 °C for 15Mn-85Ce, 50Mn-50Ce and 85Mn-15Ce, respectively. The reduction of CeO₂ resulted in two peaks ca. 480 and 820 °C, attributable to the reduction of surface and bulk oxygen of CeO₂, respectively [91]. On the other hand, the profile of pure MnO_x shows three reduction peaks, at ca. 290, 420 and 460 °C. It is generally accepted that first reduction step is very fast and therefore indistinguishable by H₂-TPR experiments (MnO₂/Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO) [219, 220]. MnO_x-CeO₂ samples show quite different H₂-TPR profile depending on Mn/Ce ratio but three reduction steps could be differentiated in the three cases.

XPS spectra show that Mn^{+3} and Mn^{+4} with the corresponding binding energies of 441 and 443 eV, respectively, coexist on the surface of the samples (Table 7.11). The Mn^{+4} surface concentration in the bulk MnO_x is 18% and increases by Ce addition [251]. The higher Mn^{+4}/Mn^{+3} ratio shows that there is more MnO_2 , which is considered to enhance the catalytic activity [51, 207]. High MnO_x content 85Mn-15Ce sample shows the highest Mn^{+4} concentration of 38%.

Furthermore, the atomic ratio of Mn/Ce in the bulk (measured by ICP-AES) and in the surface (measured by XPS) are compared in Table 7.11. The ratio is always higher in the bulk than in the surface, indicating that Mn species could come into the fluorite structure as predicted by XRD [91].

With regard to oxygen species, two types can be distinguished: lattice (528-530 eV) and adsorbed oxygen (531-533 eV). Adsorbed oxygen corresponds to weakly bonded species, hydroxyl species (OH) and adsorbed water and are reported to be the active oxygen because of filling the oxygen vacancies in the catalysts surface during the reactions [89]. For pure CeO_2 and low Mn content 15Mn-85Ce samples, the spectrum of O1s has two peaks assigned to lattice oxygen [90] and the summation of both peaks corresponded to ca. 80%. With the addition of Mn, the binding energy of lattice oxygen on the MnO_x - CeO_2 samples, shifts to higher values because of Mn \rightarrow O electron transfer process and the amount of lattice oxygen decreases in agreement with Wang et al. [90]. Contrarily, the contribution of adsorbed species increases with Mn/Ce ratio, and hence higher activity is expected. In fact, 50Mn-50Ce and 85Mn-15Ce show a narrow peak assigned to lattice oxygen at 529 eV, but pure MnO_x shows mainly lattice oxygen due to the absence of oxygen vacancies.

Table 7.11: XPS quantitative results of MnO_x - CeO_2 catalysts [88-90].

Sample	Mn 2P3/2, BE (%)	Mn/Ce	Mn O1s, BE /%
--------	------------------	-------	---------------

	Mn³⁺	Mn⁴⁺	XPS	ICP	lattice	surface	water
0Mn-100Ce	---	---	---	---	528.1, 529.3 (81)	531.4 (15)	533.1 (4)
15Mn-85Ce	641.4 (71)	643.0 (29)	0.1	0.2	528.1, 529.4 (80)	531.2 (16)	533.0 (4)
50Mn-50Ce	641.4 (70)	643.1 (30)	0.3	1	528.9 (54)	530.4 (36)	532.9 (10)
85Mn-15Ce	641.4 (62)	642.9 (38)	2.0	5.7	529.2 (52)	530.7 (41)	533.0 (7)
100Mn-0Ce	641.3 (82)	643.5 (18)	---	---	529.6 (93)	531.8 (7)	---

The catalytic activity of the characterized $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ samples is compared in Figure 7.25, and Figure 7.26 compares 15Mn-85Ce catalyst with the reference VO_x/TiO_2 because of the similarity of metal content (vanadium and manganese). As expected, bimetallic $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ samples are the most active followed by pure MnO_x and pure CeO_2 , respectively, for both reactions. In fact, among $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts, the catalytic activity increases by Mn/Ce ratio. Thus, at 100 °C 90% of NO conversion is obtained with 85Mn-15Ce, 75% with 50Mn-50Ce and only 16% with 15Mn-85Ce. In the same line, the T_{50} of o-DCB oxidation reaction over 85Mn-15Ce, 50Mn-50Ce and 15Mn-85Ce are 150, 190 and 234 °C, respectively. Similar results were previously obtained by Xingyi et al. [251] in the total oxidation of chlorobenzene in the absence of NO.

Although $\text{H}_2\text{-TPR}$ results show that the addition of CeO_2 improves considerably the reducibility of MnO_x , no linear relationship between the activity and reducibility is found. In the case of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ samples, other

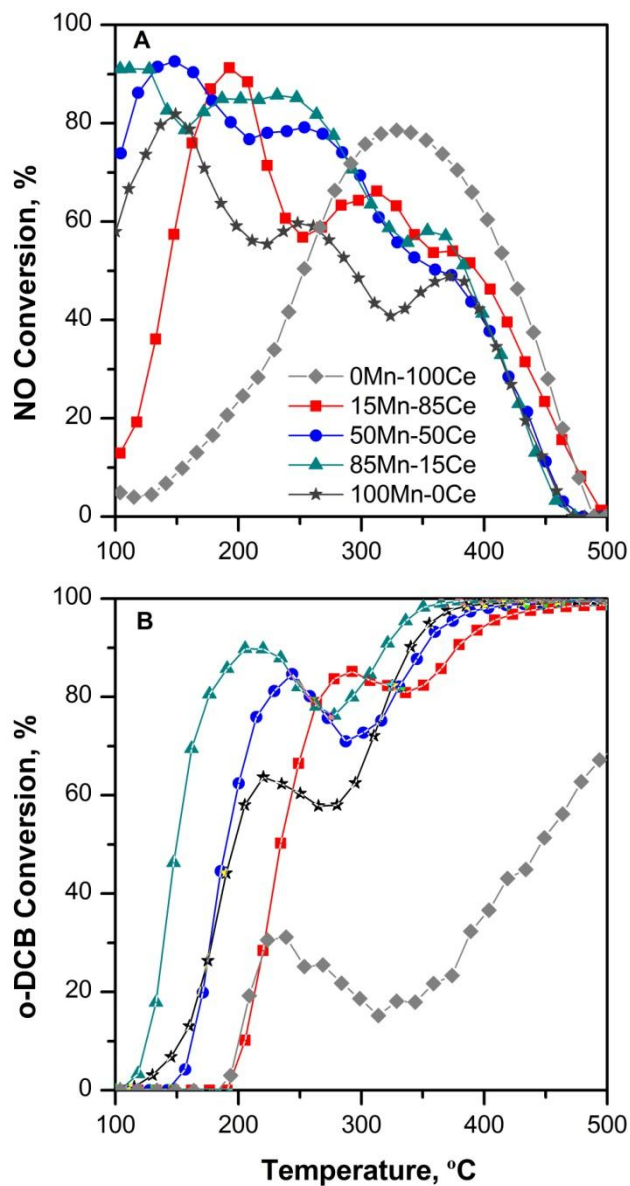


Figure 7.25: Conversion of A) NO and B) o-DCB in the simultaneous abatement over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts (100 ppm o-DCB, 300 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).

properties such a metal content and surface oxygen species came into a play. The most active 85Mn-15Ce sample is the one with the highest BET and surface oxygen contribution. In addition, the surface Mn⁴⁺ contribution is also highest over 85Mn-15Ce sample. Thus, the most active 85Mn-15Ce presents the best features in terms of different catalytic properties.

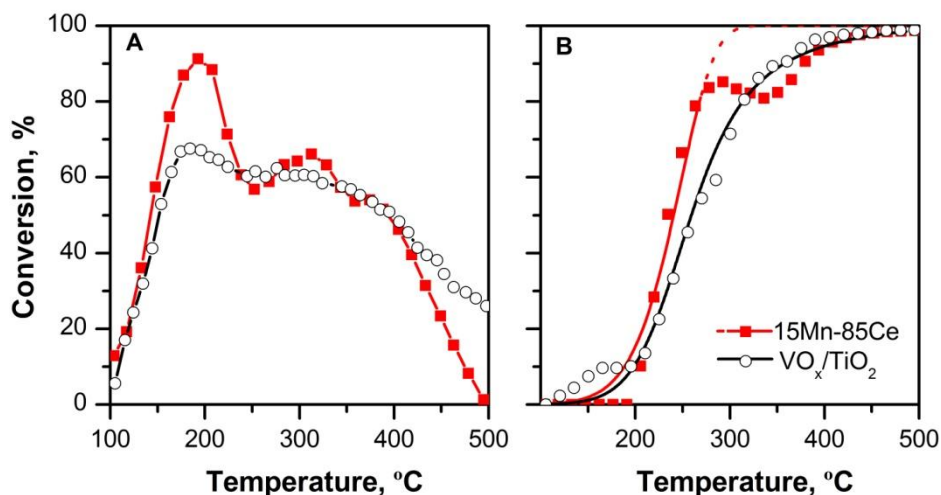


Figure 7.26: Comparison between 15Mn-85Ce and reference VO_x/TiO₂ catalysts in the simultaneous abatement of A) NO and B) o-DCB.

On the other hand, o-DCB ignition curves of MnO_x-CeO₂ samples, also show o-DCB and NO conversion peaks at low temperature due to surface chlorination [249-251]. In addition, in line with Xingyi et al. [251] it is confirmed that CeO₂ is also deactivated by chlorine adsorption. In spite of this, Figure 7.26 shows that no big differences regarding o-DCB and NO conversion exist between 15Mn-85Ce and the reference VO_x/TiO₂ sample.

In terms of temperature working window (Table 7.12) 85Mn-15Ce is the catalyst with the best features: lowest temperature and widest amplitude. Stability test shows that at 300 °C there is not conversion decrement and similar results as VO_x/TiO₂ are obtained. NO conversion is ca. 60% with

VO_x/TiO₂ while ca. 70% with 85Mn-15Ce at 300 °C. Otherwise, o-DCB conversion is ca. 80% with VO_x/TiO₂ while ca. 70% with 85Mn-15Ce. Thus, MnO_x-CeO₂ mixed oxide would be highly suitable catalyst for the combined abatement of NO_x and PCDD/Fs if surface chlorination is avoided.

Table 7.12: Temperature working window of MnO_x-CeO₂ catalysts.

Sample	T _{lower}	T _{upper}	Amplitude
0Mn-100Ce	---	---	---
15Mn-85Ce	240	240	---
50Mn-50Ce	200	320	120
85Mn-15Ce	155	320	165
100Mn-0Ce	---	---	---
VO _x /TiO ₂	285	330	40

To finish, the only detected N₂O and CO products formation profiles are shown in Figure 7.29. N₂O concentration shows the two maximum at low and at high temperature, and it is clear that MnO_x is the active site since N₂O hardly is formed over pure CeO₂. In addition, CO formation profiles also show two maximums at low and high temperature and the concentration increases with Mn loading. The low temperature peak asserts catalyst deactivation due to chlorine poisoning at low temperature.

7.3. COMPARISON BETWEEN ALTERNATIVE CATALYSTS

In the previous sections, different alternative catalysts to VO_x/TiO₂ have been studied and their catalytic performance in terms of conversion, product distribution, durability and working temperature window have been extensively discussed and compared. Mn-Ce interactions make high Mn loaded MnO_x-CeO₂ catalysts highly active at low temperature due to its singular redox properties, whereas zeolite based catalysts show the highest NO conversion at

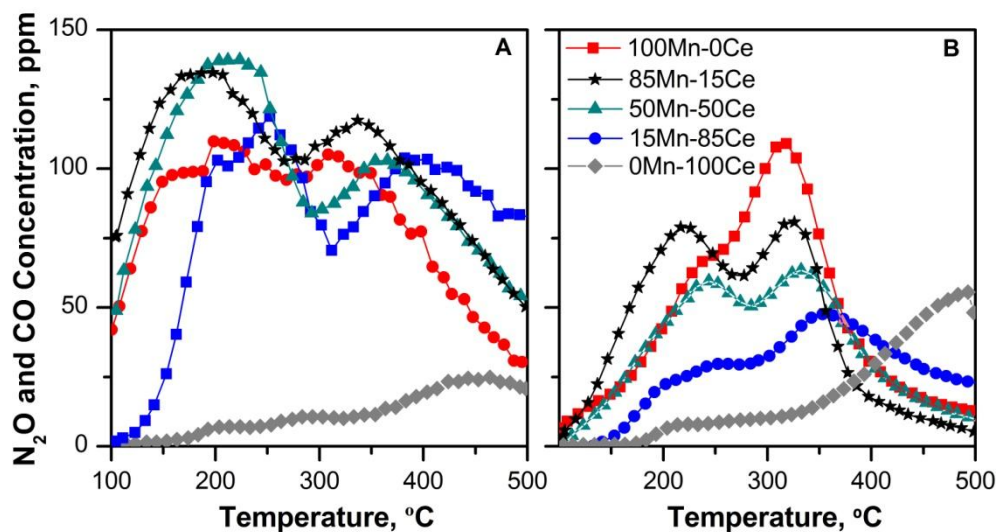


Figure 7.27: A) N_2O and B) CO formation in the simultaneous abatement over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts (100 ppm *o*-DCB, 300 ppm NO , 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 2 $\text{L}_\text{N}/\text{min}$, 1.5 atm and 80 $\text{L}_\text{N}/(\text{h g})$).

high temperature because of its high acidity. The selectivity to total oxidation products of commercial VO_x/TiO_2 catalyst is also improved with the alternative catalysts. CO and N_2O formation is considerably reduced by MnO_x based and zeolite based catalysts, respectively. However, other oxidation byproducts such as TCB are detected over zeolites. Stability test shows that MnO_x species are deactivated by chlorination at low temperature, which is avoided at middle and high temperature due to its desorption being a reversible deactivation.

Thus, results shown in this chapter as above resumed, show that the choice of the best catalyst is not an easy task, since each sample shows both advantages and disadvantages. Since their performance has been analyzed for an environmental application, a selection based upon both environmental and energetic criteria should be made. For this purpose, a numerical F factor has been calculated, including the limit values for incineration plant emissions to air as set out in Annex V to the Directive 2000/76/EC [11]. They concern

PCDD/Fs, CO and NO (Table 7.14). The F factor is defined as the sum of the reactor outlet pollutants concentration multiplied by a factor of penalty defined as the inverse of the emission limit, both in ppm (Eq. 7.1). Hence, the more suitable catalyst should be the one that shows the lowest F value at the lowest operating temperature. In Table 7.14 the emission limits according to 2000/76/EC [11] are summarized while Figure 7.30 compares the obtained minimum F (F_{min}) values and the corresponding temperature (T_{opt}).

(7.1)

Table 7.13: Pollutants daily emission limits in MSW incinerator plants.

Pollutant	Daily averages limits in 2000/76/EC [11]
NO _x	200 mg/m ³
PCDDs	0.1 ng TEQ/m ³
N ₂ O	---
CO	50 mg/m ³

It is noteworthy that in this work 100 ppm of o-DCB was fed as representative of the PCDD/Fs, although in MWI plants PCDD/Fs are found in significantly lower concentration. Then, the calculation of F was done by assuming that the catalytic reactor inlet concentration of PCDD/Fs is 21 ng TEQ/Nm³ [18]. TCB was also supposed to be a PCDD/F, then outlet concentration of PCDD/Fs was calculated based on o-DCB conversion and TCB selectivity.

As Figure 7.30 shows, bimetallic MnO_x-CeO₂ mixed oxides and bulk MnO_x show by far the lowest F_{min} value, indicating they are the most environmentally friendly catalysts. In addition, the minimum F value is obtained with MnO_x-CeO₂ at the lowest temperature (410 °C), being the best catalysts regarding the energetic criterion too. At temperature around 410 °C

these catalysts convert o-DCB completely without hardly formation of CO, but ca. 30% of NO conversion is obtained. However, the low toxicity of NO_x compared to PCDD/Fs and the absence of CO formation makes the value of F_{min} so low.

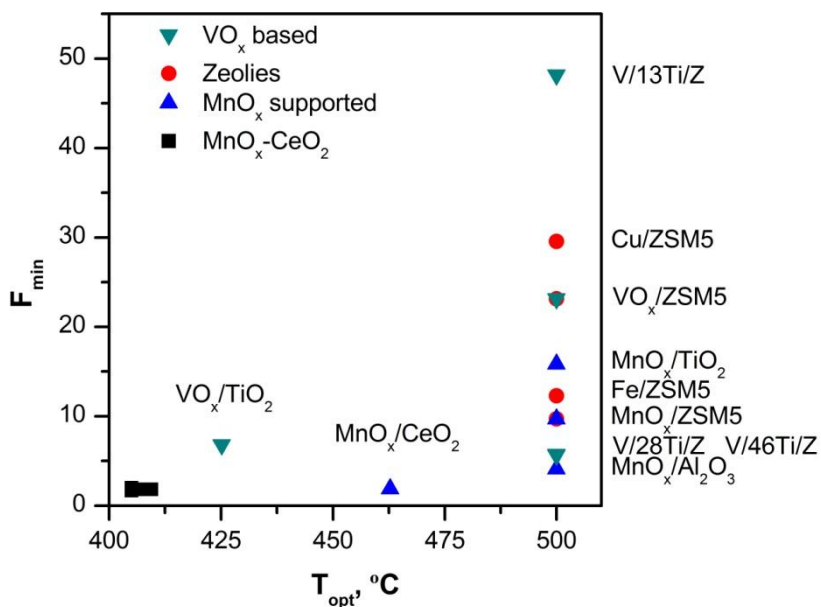


Figure 7.28: F_{min} vs. T_{opt} with all of the catalysts.

MnO_x/CeO₂ is the next catalyst in relation to F_{min} although the reference VO_x/TiO₂ shows lower T_{opt} value. VO_x/TiO₂, F value is much higher than MnO_x-CeO₂ mixed oxide and supported samples due to the formation of CO (ca. 120 ppm), which is an undesired product of o-DCB oxidation heavily restricted for MWI plants.

Capítulo 8

RESUMEN, CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Chapter 8

SUMMARY, CONCLUSIONS AND FURTHER WORK

ABSTRACT

The present chapter summarizes the most important attainments of the dissertation. Firstly, a summary which includes the most relevant aspects of the work is shown, and then the specific conclusions are listed. Finally, different challenges for future research works are proposed, with the aim to advance on the dDiNOx process or clarify some evidences obtained during the present thesis.

8. RESUMEN, CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

La presente tesis doctoral está enmarcada dentro del área denominada catálisis medioambiental, proponiendo así una posible solución a un problema ambiental actual por medio de la catálisis. Se ha estudiado la depuración catalítica y simultánea de NO_x y PCDD/Fs presentes en los gases de combustión de una incineradora de RSU y a continuación, tras un resumen del trabajo, se detallan las conclusiones relevantes obtenidas y propuestas de trabajos futuros que den continuidad a la investigación iniciada con el presente trabajo.

8.1 RESUMEN

Las elevadas cifras de generación de residuos junto a las legislaciones medioambientales cada vez más estrictas, obligan a los gobiernos a diseñar modelos de gestión donde la prevención es la mejor opción seguida de la reutilización, del reciclado, de otras formas de valorización y por último la eliminación o destrucción. No obstante, la gran diversidad de materiales a gestionar y las limitaciones de las tecnologías existentes hacen que los modelos de gestión sean integrales. La incineración de RSU permite tratar todo tipo de residuos por lo que los denominados rechazos de tecnologías basadas en reciclado y/o valorización son llevadas a combustión. Otro aspecto fundamental del crecimiento continuo de la cantidad de residuos destinada a la incineración tanto en la UE como en el Estado español, es la revalorización energética de los mismos.

A pesar del continuo desarrollo, principalmente centrado en reducción de costes de inversión, mantenimiento y desempeño ambiental, el rechazo social de las incineradoras sigue siendo elevado. La combustión de residuos conlleva la formación de contaminantes tales como CO, NO_x, VOCs, gases ácidos y PCDD/Fs necesarios de tratar antes de su liberación a la atmósfera. La

tecnología seleccionada para la depuración de estos compuestos también debe ser amigable con el medio ambiente. En este sentido, las incineradoras de RSU están apostando por la eliminación catalítica de NO_x mediante un catalizador de tipo $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$, ya que la tecnología NSCR no catalítica de reducción *in situ* en la caldera de combustión, supone peor contacto NO_x -agente reductor (NH_3), y por consiguiente mayores emisiones de ambos compuestos (NO_x y NH_3).

En la actualidad, las PCDD/Fs se eliminan por métodos de adsorción, mayoritariamente por filtros de carbón activo pero numerosos trabajos de investigación desarrollados en plantas de incineración como en plantas piloto, demuestran un descenso en su concentración tras el reactor catalítico instalado para la reducción de NO_x . No obstante, es escaso y casi inexistente el número de trabajos desarrollos a nivel de laboratorio. Este hecho refleja la complejidad del proceso *dDiNOx*, donde su objetivo es la destrucción catalítica de PCDD/Fs y NO_x en un único reactor catalítico.

Pese a las posibles limitaciones experimentales, en este trabajo de investigación se ha propuesto demostrar la viabilidad del proceso de *dDiNOx*. Por una lado, se ha estudiado el catalizador comercial de tipo $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ donde un análisis detallado ha permitido describir las reacciones que tienen lugar en el reactor catalítico y se ha planteado un mecanismo de reacción. Por otro lado, se ha examinado también la viabilidad de catalizadores alternativos con propiedades ácidas y redox más acentuadas que el comercial, es decir, catalizadores basados en zeolitas y en MnO_x , respectivamente.

Para poder alcanzar este propósito primeramente se ha diseñado un equipo experimental para la aplicación, que permite simular una corriente gaseosa de alimentación al reactor catalítico en configuración tail-end, trabajar en condiciones más próximas a una aplicación real asegurando la inexistencia de procesos físicos de transferencia de materia y energía y realizar las reacciones catalíticas con un buen control de las variables de

proceso de manera cuasi automática y con un registro histórico de las variables, además de alta repetitividad de los ensayos.

Alta eficiencia del proceso de *dDiNO_x*, se entiende como alta conversión de NO_x y PCDD/Fs y alta selectividad a las reacciones de reducción y oxidación deseadas, respectivamente. Se ha comprobado una mayor velocidad de reacción de la reacción SCR de NO pero reacciones paralelas a temperaturas medias (~ 250 °C), donde la oxidación de o-DCB es aún muy baja, hacen que la conversión de NO disminuya. Por ello, es necesario trabajar en condiciones de operación donde la velocidad de oxidación de o-DCB se masifique y/o se incremente la conversión de NO en un amplio intervalo de temperatura. Mediante el empleo de ligero exceso de NH₃, menor velocidad espacial o empleo de catalizadores promovidos que confieren al catalizador acidez de tipo Brønsted, se ha conseguido mejorar la eficiencia global del proceso *dDiNO_x*, principalmente aumentando la conversión de NO y por consiguiente ampliando la ventana operacional.

Ensayos experimentales llevados a cabo en diferentes condiciones de reacción han permitido concluir que las reacciones de reducción de NO y oxidación de o-DCB no tienen lugar de manera independiente, reflejando la necesidad de investigar la reacción *dDiNO_x* de manera conjunta. Tras un estudio sistemático de catalizadores VO_x/TiO₂ con diferente carga metálica se ha explicado la interconexión entre la reducción de NO y oxidación de o-DCB. Se ha comprobado que el VO_x, dependiendo de su densidad superficial puede formar especies de distinta naturaleza, y por consiguiente con diferente reactividad. Con baja carga de vanadio (< 2 VO_x/nm²) principalmente se forman especies monoméricas altamente dispersas y reducibles, con acidez tipo Lewis de carácter fuerte. Un aumento de carga conlleva la polimerización de las mismas, disminuyendo tanto la acidez superficial como la reducibilidad. Este tipo de especies muestran una acidez más débil y tipo Brønsted. En torno a la mitad de la monocapa (~3 VO_x/nm²) comienzan a formarse pequeños

cristalitos V_2O_5 que finalmente aumentan en tamaño y cantidad por encima de ella ($>7.8 VO_x/nm^2$).

Se ha encontrado que las especies más aisladas son las más activas en la oxidación de o-DCB principalmente a baja temperatura, mientras que las poliméricas lo son para la reacción SCR. Además, se ha comprobado que la mayor actividad de especies poliméricas en la reducción de NO se debe a un mecanismo de tipo Eley-Rideal donde dos átomos de vanadio toman parte, uno actuando como centro ácido y el otro como redox. De lo contrario, se comprueba que en la oxidación de o-DCB únicamente actúa un átomo de vanadio en cada ciclo redox.

En base a estas evidencias se ha propuesto un mecanismo de reacción. Las especies VO_4 monoméricas de acidez tipo Lewis son las que mayor capacidad de adsorción de o-DCB presentan, y por consiguiente dan lugar a mayor conversión de o-DCB. Además, la presencia NO y NH_3 mejora el rendimiento de la oxidación, ya que el NO_2 formado puede acelerar la reoxidación del vanadio y/o promover la oxidación de los intermedios de reacción aromáticos. Este hecho es muy interesante y por consiguiente en la práctica convendrá maximizar la concentración de NO_2 en el medio de reacción.

En cambio, a alta temperatura y principalmente en presencia de catalizadores con mayor carga metálica, donde predominan los centros ácidos tipo Brønsted, desciende el rendimiento del proceso *dDiNOx* en comparación con la depuración llevada a cabo de manera independiente. La acidez Brønsted juega un papel importante en la oxidación de o-DCB a alta temperatura, donde el mecanismo de adsorción del o-DCB tiene lugar mediante el átomo de carbono hidrogenado en lugar del clorado, y por consiguiente aumenta la concentración de subproductos de oxidación parcial. La mejora de la movilidad de oxígeno con la temperatura y con la polimerización de VO_x , hacen que o-DCB y el NH_3 compitan por los centros Brønsted que descienden

debido a su carácter débil. Para minimiza dicho efecto, conviene emplear catalizadores ácidos de carácter fuerte.

El mecanismo de reacción propuesto queda reforzado por el análisis del papel que desempeña el promotor WO_x en el proceso $dDiNO_x$. A pesar de que la similitud estructural de VO_x y WO_x dificulta su identificación, se ha concluido que la adición de WO_x actúa tanto química como físicamente. El VO_x tiende a dispersarse en las proximidades de WO_x , y por consiguiente se incentiva la formación de especies monoméricas VO_4 . También, debido a una menor área disponible para la dispersión de VO_x , incrementa la contribución de especies poliméricas. Interesantemente, una carga excesiva de WO_x superando la monocapa teórica tiende a aglomerarse en cristales WO_3 y no perjudica la distribución de VO_x . El WO_x también aporta acidez de tipo Brønsted y se ha comprobado que toma parte en la reacción SCR reduciendo el número de átomos de vanadio que participan en la reacción desde 2 a 1 y actuando en las proximidades de las especies VO_4 aisladas como si fuera un átomo de vanadio. La acidez Brønsted y la mejora de la movilidad de oxígeno también incrementan la conversión de o-DCB a alta temperatura y la aumenta la selectividad hacia subproductos de oxidación parcial.

En relación a los resultados obtenidos con el catalizador comercial basado en VO_x , se concluye que es posible la depuración catalítica y simultánea de NO_x y PCDD/Fs (hipótesis de partida). Sin embargo, con el catalizador comercial no se logra la depuración total de ambos contaminantes por lo que se ha estudiado la viabilidad de catalizadores alternativos. Con la intención de aportar acidez Brønsted y área superficial para una mayor dispersión metálica se han estudiado catalizadores de base zeolítica. Por un lado se ha incorporado H-ZSM5 en la formulación VO_x/TiO_2 y se ha comprobado que la acidez de la zeolita interviene en la reacción como en el caso de $VO_x/WO_x/TiO_2$. En cambio, la zeolita H-ZSM5 tiene un efecto perjudicial en la formación de especies dispersas, que se soluciona añadiendo gran cantidad de TiO_2 (> 50%) sobre la zeolita para que el vanadio se disperse

en sus alrededores y así se aproxime a un catalizador binario VO_x/TiO_2 en términos de actividad a baja temperatura. Por lo contrario, la alta acidez de la zeolita hace que la conversión de NO máxima obtenida alcance casi el 100% sin necesidad de trabajar en condiciones de exceso de NH_3 como con el catalizador binario VO_x/TiO_2 .

También se han probado otros metales intercambiados con la zeolita como el Cu, Fe y el Mn, debido a su uso en las dos aplicaciones objeto de estudio por separado. Las zeolitas metálicas, proporcionan alta conversión de NO_x a temperatura media-alta, existiendo una relación lineal entre la conversión máxima alcanzada y acidez del catalizador. Sin embargo, la conversión de o-DCB es significativamente menor y por tanto su uso en una incineradora y configuración tail-end queda limitado. Además, la alta capacidad de adsorción de la zeolita hace que reacciones de cloración tengan lugar formando subproductos de reacción incluso más tóxicos que el reactivo de partida.

Finalmente, con la intención de mejorar las propiedades redox del vanadio, se han estudiado catalizadores basados en MnO_x como posible alternativa al catalizador comercial. Su principal virtud es la actividad a baja temperatura, y por consiguiente reducción de costes e inhibición de la ruta de síntesis *novo* de PCDD/Fs. Se ha demostrado la alta reducibilidad del manganeso y se ha encontrado una relación lineal entre la actividad y la temperatura de reducción de MnO_x soportado en diferentes materiales. El CeO_2 , gracias a su gran movilidad de oxígeno dota al MnO_x con alta reducibilidad. Además, la formación de óxidos mixtos $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mejora todavía más las propiedades redox del catalizador e incentiva la formación de especies MnO_2 amorfas. Al igual que en los catalizadores basados en VO_x/TiO_2 , se ha comprobado una competición entre las dos reacciones, posiblemente por los centros de MnO_2 y acidez tipo Lewis. Estos catalizadores proporcionan alta conversión tanto de NO y o-DCB a muy baja temperatura pero presentan el inconveniente de cloración a baja temperatura, desactivación reversible que

desaparece con un aumento de la temperatura de operación. No obstante, un estudio basado en criterio medioambiental y energético dado que su aplicación es industrial, demuestra que entre los catalizadores probados en la presente tesis doctoral, los óxidos mixtos MnO_x-CeO_2 son los que generan gases de emisión más amigables con el medio ambiente.

8.2 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes obtenidas durante el desarrollo del presente trabajo son las siguientes:

8.2.1 VIABILIDAD DEL PROCESO *dDiNOx* CON $VO_x/WO_x/TiO_2$

1. Es posible la depuración conjunta de NO y o-DCB en un único reactor catalítico. El catalizador VO_x/TiO_2 en un intervalo de temperatura medio (250-350 °C) da lugar a conversiones de ambos contaminantes superiores al 60%, estables con el tiempo y apenas se detectan subproductos de reacción.
2. La reducción de NO ocurre a menor temperatura que la oxidación de o-DCB y reacciones paralelas, como la oxidación de NH_3 , hacen que no se alcancen altas conversiones de NO y o-DCB a la misma temperatura. Sin embargo se ha logrado aumentar significativamente la eficiencia del proceso *dDiNOx* mediante estrategias operacionales factibles. Como la conversión máxima de la reacción SCR está limitada por la concentración de NH_3 en el medio de reacción y por la capacidad de adsorción del catalizador VO_x/TiO_2 , un exceso de NH_3 , mayor tiempo de retención o uso de promotores donadores de centros ácidos, son estrategias operaciones efectivas.

3. Las reacciones de reducción de NO y oxidación de o-DCB no tienen lugar de manera totalmente independiente siendo necesario el estudio de las dos reacciones conjuntamente. La presencia de NO y NH₃ tiene un efecto beneficioso en la oxidación de o-DCB relacionado con la presencia de NO₂ a baja temperatura, el cual acelera la etapa de reoxidación del vanadio y/o promueve la oxidación de intermedios de reacción. En cambio, el NH₃ actúa como inhibidor debido a una competencia por los centros ácidos principalmente tipo Brønsted a media-alta temperatura. El o-DCB tiene una menor influencia en la reacción SCR, disminuyendo su conversión ligeramente y principalmente a media-alta temperatura. También existe una reacción paralela entre el NH₃ y HCl que da lugar a la formación de NH₄Cl como precipitado.

8.2.2 FUNCIÓN DE ESPECIES VO_x EN EL PROCESO dDiNO_x

4. Con baja carga de vanadio (< 2 VO_x/nm²), principalmente se forman especies monoméricas altamente dispersas y reducibles con acidez tipo Lewis de carácter fuerte. Un aumento de carga conlleva la polimerización de las mismas mediante enlaces de tipo V-O-V, disminuyendo tanto la acidez superficial como la reducibilidad, pero a su vez aportando acidez de tipo Brønsted. En torno a la mitad de la monocapa (3 VO_x/nm²) comienzan a formarse pequeños cristalitas V₂O₅ que finalmente aumentan en tamaño y cantidad por encima de ella (> 7.8 VO_x/nm²).
5. Las especies poliméricas y/o piramidales son las más activas en la reducción de NO debido a la proximidad de dos átomos de vanadio en dichas especies. Se ha demostrado que intervienen dos átomos de vanadio en la reacción SCR sobre catalizadores VO_x/TiO₂, uno actuando como centro ácido y otro como redox.

6. La mayor actividad de especies monoméricas VO_4 en la oxidación de o-DCB es debido a la acidez tipo Lewis y mayor reducibilidad. No obstante, se ha observado un cambio en el mecanismo de reacción con la temperatura y naturaleza de especies VO_x . La limitación de acidez del catalizador VO_x/TiO_2 a alta temperatura, da lugar a que los centros de tipo Brønsted intervengan en la reacción, provocando la adsorción nucleofílica a través de un carbono hidrogenado en lugar de uno clorado, y por consiguiente aumentado el contenido de subproductos de oxidación parcial. También se ha comprobado la participación de un único centro de vanadio en la oxidación de o-DCB.

8.2.3 FUNCIÓN DE ESPECIES WO_x EN EL PROCESO $dDiNO_x$

7. El WO_x aporta acidez y altera la distribución de especies VO_x en la formulación $VO_x/WO_x/TiO_2$. El VO_x tiende a dispersarse en las proximidades de WO_x y por consiguiente se incentiva la formación de especies monoméricas VO_4 . Debido a una menor área disponible para la dispersión de VO_x , incrementa la contribución de especies poliméricas. Además, una excesiva carga de WO_x , superando la monocapa teórica, tiende a aglomerarse en cristales WO_3 que no perjudican la distribución de VO_x .
8. El efecto promotor de WO_x se debe a su participación tanto en la reducción de NO como en la oxidación de o-DCB como centro de adsorción. En presencia de especies VO_4 monoméricas el efecto de WO_x es mayor, ya que los grupos VO_x-WO_x actúan como si fueran especies VO_x poliméricas.

8.2.4 VIABILIDAD DE CATALIZADORES ALTERNATIVOS

9. El catalizador $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{ZSM5}$ es un catalizador viable para el proceso $d\text{DiNO}_x$. La acidez que proporciona la zeolita incrementa notablemente la conversión de NO y por consiguiente aumenta considerablemente la ventana operacional. Para evitar la formación de especies V_2O_5 altamente cristalinas, debe emplearse gran cantidad ($> 50\%$ m.) de TiO_2 , para así cubrir en la medida de lo posible la superficie externa de la zeolita y dispersar el VO_x en las proximidades de la anatasa.
10. Las zeolitas metálicas (Cu, Fe y Mn) también son activas en la depuración simultánea de NO y o-DCB. Su mayor ventaja se debe a su mayor acidez, y por consiguiente mayor conversión de NO, pero sin embargo, su poro de tamaño pequeño dificulta la transferencia del o-DCB dando lugar a reacciones de cloración.
11. El empleo de MnO_x como fase activa, es una alternativa prometedora debido a su alta actividad a baja temperatura. Se ha encontrado una relación lineal entre la actividad y la temperatura de reducción de MnO_x soportado en diferentes materiales. Por ello, el empleo del CeO_2 como soporte es una alternativa muy interesante, ya que mejora la movilidad de oxígeno y dota al MnO_x con alta reducibilidad. Además, la formación de óxidos mixtos $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mejora todavía más las propiedades redox.
12. La actividad de catalizadores de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ incrementa con la relación molar Mn/Ce existiendo un máximo en su formulación cerca de una relación 85/15, la cual da lugar a una cantidad máxima de Mn^{+4} .
13. Existe una competencia entre NH_3 y o-DCB por los centros de adsorción principalmente de tipo Lewis y/o centros redox MnO_2 . Desafortunadamente las especies MnO_x activas sufren desactivación por cloración a baja temperatura, la cual se vence con un aumento de la temperatura de

operación. La reacción entre NH_3 y Cl^- dando lugar a la formación de NH_4Cl también es notable.

14. Un estudio basado en criterio medioambiental y energético, demuestra que entre los catalizadores probados en el presente trabajo de investigación, los gases de emisión generados en presencia de $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ son los más amigables con el medio ambiente.

8.3 TRABAJOS FUTUROS

A continuación se proponen objetivos para estudios futuros que llevan como objetivo complementar las conclusiones mostradas anteriormente por medio de experimentos adicionales o bien avanzar en otros aspectos de la investigación.

Para complementar las conclusiones obtenidas sería deseable:

- Estudiar la adsorción de NH_3 y o-DCB mediante FT-IR. A día de hoy se trabaja en la adecuación del sistema actual a un sistema donde sea posible realizar mezclas de gas multicomponente en condiciones similares a las de reacción para realizar y comparar espectros de adsorción de NH_3 y o-DCB obtenidos de forma independiente y conjunta y a diferente temperatura.
- Ampliar la infraestructura existente con objeto de proponer una ecuación mecánica que describa el comportamiento de la oxidación de o-DCB y reducción de NO. Para ello, es necesario conocer principalmente la concentración de NH_3 y NO_2 a la salida del reactor. También es conveniente saber la cantidad de Cl_2 y HCl formada en la reacción para intentar cerrar el ciclo del cloro y poder cuantificar la extensión de la reacción entre NH_3 y Cl^- que da lugar a la formación de NH_4Cl .

- Mostrar evidencias y explicar el papel que desempeña el NO_2 en la mejora de la actividad de la oxidación de o-DCB a baja temperatura. Para ello se prevén reacciones de oxidación de o-DCB variando la concentración de alimentación de NO_2 . También se deben realizar ensayos de adsorción de NO_2 con objeto de identificar las especies oxigenadas adsorbidas por FT-IR y/o XPS.
- Demostrar que la banda Raman en torno a $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se asocia con enlaces V-O-V. Para ello habrá que preparar muestras o utilizar patrones donde se maximice la contribución de dichos enlaces y realizar un estudio sistemático complementado por otras técnicas de caracterización.
- Confirmar que la desactivación de los catalizadores basados en MnO_x se debe a la cloración de la superficie. Una posible estrategia para ello es alimentar HCl directamente al reactor catalítico y estudiar el comportamiento de la reacción con el transcurso del tiempo.

Otros objetivos propuestos para avanzar en la investigación son:

- Ampliar el mecanismo de reacción a condiciones más próximas a una aplicación industrial. Se propone estudiar el efecto del vapor de agua variando su concentración. También se propone analizar el comportamiento catalítico y el efecto de las condiciones de operación con otras moléculas modelo que contengan una función oxigenada en su estructura, como el furano o clorofurano.
- Estudiar rutas de síntesis sofisticadas para catalizadores $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ con el fin de maximizar la eficiencia de proceso de $d\text{DiNO}_x$. El objetivo es optimizar el contenido de WO_x y VO_x para formar tanto especies VO_x monoméricas y poliméricas sin formar especies WO_3 cristalinas.

- Repetir la estrategia del catalizador bifuncional $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{zeolita}$ estudiando otros métodos de preparación enfocados a mejorar la dispersión de VO_x . También se propone emplear un soporte de mayor tamaño de poro, con objeto de evitar las reacciones de cloración.
- Extender el estudio de catalizadores alternativos basados en MnO_x . Se propone valorar posibles estrategias operacionales como modificaciones en el catalizador para evitar la desactivación por cloración a baja temperatura. Para ello, debe profundizarse en la caracterización de los catalizadores desactivados con objeto de determinar la estabilidad y la naturaleza del veneno y de los centros activos MnO_x desactivados, para poder actuar sobre ellos.
- Analizar el comportamiento del catalizador $\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ con un gas real de incineradora. Para ello, mediante un compresor se propone extraer una fracción de los gases de combustión de la incineradora de RSU de Zabalgardi (Bizkaia), y alimentarlo al reactor catalítico del laboratorio para medir su rendimiento. Las limitaciones experimentales de los sistemas de análisis obligarían a mandar muestras a laboratorios específicos de medición de concentraciones muy bajas de PCDD/Fs antes y después de reacción.

Capítulo/Chapter 9

BIBLIOGRAFÍA / REFERENCES

9. BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- [1] <http://www.journals.elsevier.com/applied-catalysis-b-environmental/>.
- [2] <http://www.journals.elsevier.com/journal-of-catalysis/>.
- [3] <http://www.newcastle.edu.au/about-uon/governance-and-leadership/faculties-and-schools/faculty-of-engineering-and-built-environment/school-of-engineering/9th-icec-2016/home>.
- [4] 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.
- [5] Eurostat, Statistical office of the European Union.
<http://ec.europa.eu/eurostat/documents/2995521/6757479/8-26032015-AP-EN.pdf/a2982b86-9d56-401c-8443-ec5b08e543cc>.
Acceso verificado 05/04/2016.
- [6] Ine, Instituto Nacional de Estadística.
www.ine.es/prensa/prensa.htm
Acceso verificado 05/04/2016.
- [7] <http://www.zabalgarbi.com/>.
- [8] L. Lombardi, E. Carnevale, A. Corti, A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste, *Waste Manage.* 37 (2015) 26-44.
- [9] R. Chandrappa, D.B. Das, Chapter 2: Waste Quantities and Characteristics, in: *Environmental Science and Engineering*, (Ed.), Solid Waste Managem. 2012, pp. 59.
- [10] A. Bosmans, I. Vanderreydt, D. Geysen, L. Helsen, The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review, *J. Clean. Prod.* 55 (2013) 10-23.
- [11] Directiva 2000/76/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de diciembre de 2000 sobre la incineración de residuos, L 332/91.

REFERENCES

- [12] A. Massarutto, Economic aspects of thermal treatment of solid waste in a sustainable WM system, *Waste Managem.* 37 (2015) 45-57.
- [13] Municipal Solid Waste Incineration. The World Bank. Washington, 1999.
http://www.worldbank.org/urban/solid_wm/erm/CWG%20folder/Waste%20Incineration.pdf.
- [14] S. Sakai, M. Hiraoka, Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes, *Waste Managem.* 20 (2000) 249-258.
- [15] J. Stöhr, R. Bechtler, J. Furrer, H. Seifert, Influence of disturbances in municipal waste incineration plants on catalytic converters, *Waste Managem.* 18 (1998) 411-416.
- [16] F. Chang, J. Chen, M. Wey, S. Tsai, Effects of particulates, heavy metals and acid gas on the removals of NO and PAHs by V₂O₅-WO₃ catalysts in waste incineration system, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 239-246.
- [17] G. McKay, Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review, *Chem. Eng. J.* 86 (2002) 343-368.
- [18] H.C. Wang, J.F. Hwang, K.H. Chi, M.B. Chang, Formation and removal of PCDD/Fs in a municipal waste incinerator during different operating periods, *Chemosphere.* 67 (2007) S177-S184.
- [19] Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. European commission (2006).
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/wi_bref_0806.pdf
- [20] A. Buekens, H. Huang, Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration, *J. Hazard. Mater.* 62 (1998) 1-33.
- [21] J. Van Caneghem, J. De Greef, C. Block, C. Vandecasteele, NO_x reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: a case study, *J. Clean. Prod.* 112, Part 5 (2016) 4452-4460.

- [22] R. Stolle, H. Koeser, H. Gutberlet, Oxidation and reduction of mercury by SCR DeNO_x catalysts under flue gas conditions in coal fired power plants, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 486-497.
- [23] L. Liu, C. Zheng, J. Chen, J. Zhou, X. Gao, M. Ni, K. Cen, Plasma-induced adsorption of elemental mercury on TiO₂ supported metal oxide catalyst at low temperatures, *Fuel Process Technol.* 138 (2015) 14-20.
- [24] K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, Trends in NO_x abatement: A review, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3976-3989.
- [25] World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen, Air Quality Guidelines for Europe, Regional Publications, European Series. 91 (2000).
- [26] E. Finocchio, G. Busca, M. Notaro, A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 12-20.
- [27] H. Liu, S. Kong, Y. Liu, H. Zeng, Pollution Control Technologies of Dioxins in Municipal Solid Waste Incinerator, *Procedia Environ. Sci.* 16 (2012) 661-668.
- [28] P. Liljelind, J. Unsworth, O. Maaskant, S. Marklund, Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction, *Chemosphere.* 42 (2001) 615-623.
- [29] K. Sam-Cwan, J.S. Hwan, J. Il-Rok, K. Ki-Hun, K. Myung-Hee, K. Jae-Hyung, Y. Jun-Heung, K. Seung-Jin, Y. Jae-Cheon, J. Dong-Hee, Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators, *Chemosphere.* 43 (2001) 773-776.
- [30] M. Goemans, P. Clarysse, J. Joannès, P. De Clercq, S. Lenaerts, K. Matthys, K. Boels, Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation, *Chemosphere.* 50 (2003) 489-497.
- [31] J. Kuo, C. Lin, J. Chen, H. Tseng, M. Wey, Emission of carbon dioxide in municipal solid waste incineration in Taiwan: A comparison with thermal power plants, *Int. J. Greenhouse Gas Control.* (2011) 889-898.

REFERENCES

- [32] L.J. Alemany, M.A. Bañares, M.A. Larrubia, M.C. Jiménez, F. Delgado, J.M. Blasco, Vanadia-titania systems: morphological and structural properties, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 513-520.
- [33] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 67-90.
- [34] G.C. Bond, S.F. Tahir, Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity, *Applied Catalysis.* 71 (1991) 1-31.
- [35] I.E. Wachs, Y. Chen, J. Jehng, L.E. Briand, T. Tanaka, Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides, *Catal. Today.* 78 (2003) 13-24.
- [36] A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell, E. Iglesia, Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions, *J. Catal.* 181 (1999) 205-216.
- [37] T. Boningari, R. Koirala, P.G. Smirniotis, Low-temperature catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadia-based nanoparticles prepared by flame-assisted spray pyrolysis: Influence of various supports, *Appl. Catal. B: Environ.* 140-141 (2013) 289-298.
- [38] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 1-36.
- [39] S. Roy, M.S. Hegde, G. Madras, Catalysis for NO_x abatement, *Appl. Energy.* 86 (2009) 2283-2297.
- [40] I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, S. Boghosian, Molecular structure and catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the SCR of NO by NH₃: In situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂, *J. Catal.* 239 (2006) 1-12.
- [41] I.E. Wachs, G. Deo, B.M. Weckhuysen, A. Andreini, M.A. Vuurman, M.d. Boer, M.D. Amiridis, Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts, *J. Catal.* 161 (1996) 211-221.

-
- [42] E. Broclawik, A. Góra, M. Najbar, The role of tungsten in formation of active sites for NO SCR on the V-W-O catalyst surface-quantum chemical modeling (DFT), *J. Mol. Catal. A: Chem.* 166 (2001) 31-38.
- [43] L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G.P. Toledo, M. Trombetta, Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 10 (1996) 299-311.
- [44] L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, A. Baiker, SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior, *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 63-77.
- [45] W. Yu, X. Wu, Z. Si, D. Weng, Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 209-214.
- [46] G. Dong, Y. Zhang, Y. Zhao, Y. Bai, Effect of the pH value of precursor solution on the catalytic performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ in the low temperature NH₃-SCR of NO_x, *J. Fuel Chem. Tech.* 42 (2014) 1455-1463.
- [47] N.Y. Topsoe, Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Elucidated by in Situ On-Line Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Science*. 265 (1994) 1217-1219.
- [48] L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, P. Forzatti, Transient kinetic study of the SCR-DeNO_x reaction, *Catal. Today*. 45 (1998) 85-92.
- [49] E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, Redox features in the catalytic mechanism of the "standard" and "fast" NH₃-SCR of NO_x over a V-based catalyst investigated by dynamic methods, *J. Catal.* 245 (2007) 1-10.
- [50] R.M. Heck, Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications, *Catal. Today*. 53 (1999) 519-523.
- [51] D.A. Peña, B.S. Uphade, P.G. Smirniotis, TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃: I. Evaluation and characterization of first row transition metals, *J. Catal.* 221 (2004) 421-431.
-

- [52] G. Marbán, A.B. Fuertes, Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over Nomex™ rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides: Part II. Effect of procedures for impregnation and active phase formation, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 55-71.
- [53] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts—A review, *Catal. Today.* 175 (2011) 147-156.
- [54] L. Xu, X. Li, M. Crocker, Z. Zhang, A. Zhu, C. Shi, A study of the mechanism of low-temperature SCR of NO with NH₃ on MnO_x/CeO₂, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 378 (2013) 82-90.
- [55] P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, A. Kustov, J.R. Thøgersen, Effect of operating variables on the enhanced SCR reaction over a commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for stationary applications, *Catal. Today.* 184 (2012) 153-159.
- [56] Z. Ma, X. Wu, Y. Feng, Z. Si, D. Weng, L. Shi, Low-temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, *Prog. Nat. Sci. Mater. Inter.* 25 (2015) 342-352.
- [57] H. Li, S. Zhang, Q. Zhong, Effect of nitrogen doping on oxygen vacancies of titanium dioxide supported vanadium pentoxide for ammonia-SCR reaction at low temperature, *J. Colloid Interface Sci.* 402 (2013) 190-195.
- [58] S. Heidenreich, M. Nacken, M. Hackel, G. Schaub, Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams, *Powder Technol.* 180 (2008) 86-90.
- [59] I. Toshinori, I. Katsuyuki, H. Yuji, Catalytic decomposition of dioxins over manganese oxide, *Organohalogen Comp.* 54 (2001) 102-105.
- [60] A. Bassetti, M. Bodini, M. Donega, R. Miglio, W. Tirler, G. Voto, Dioxin and NO_x low temperature catalytic degradation., *Organohalogen Compd.* 54 (2001) 98-101.
- [61] F. Bertinchamps, C. Grégoire, E.M. Gaigneaux, Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the

-
- catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part I: Identification of the optimal main active phases and supports, *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 1-9.
- [62] E. Finocchio, G. Ramis, G. Busca, A study on catalytic combustion of chlorobenzenes, *Catal. Today*. 169 (2011) 3-9.
- [63] A. Bo Jensen, H. Jensen-Holm, M. Schröter, Catalytic removal of NO_x, VOC and dioxin. Haldor Topsøe A/S., 3 rd International Symposium on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies (2000).
- [64] <http://www.topsoe.com/products/dnx-hd>.
- [65] <http://ect.jmccatalysts.com/emission-control-technologies-waste-incineration>.
- [66] J. Jones, J.R.H. Ross, The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases, *Catal. Today*. 35 (1997) 97-105.
- [67] G. Su, The combined disposal of 1,2,4-trichlorobenzene and nitrogen oxides using the synthesized Ce_{0.2}TiAl_αO_x micro/nanomaterial, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1041-1051.
- [68] K.H. Park, S.C. Hong, A study on catalysts for simultaneous removal of 1,2-Dichlorobenzene and NO_x, *J. Korean Ind. Engin. Chem.* 20 (2009) 522-526.
- [69] M.A. Bañares, L.J. Alemany, M.C. Jiménez, M.A. Larrubia, F. Delgado, M.L. Granados, A. Martínez-Arias, J.M. Blasco, J.L.G. Fierro, The Role of Vanadium Oxide on the Titania Transformation under Thermal Treatments and Surface Vanadium States, *J. Solid State Chem.* 124 (1996) 69-76.
- [70] N.V Economidis, D.A Peña, P.G. Smirnitis, Comparison of TiO₂-based oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO: effect of aging the vanadium precursor solution, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 123-134.
-

- [71] M. Epifani, A. Helwig, J. Arbiol, R. Díaz, L. Francioso, P. Siciliano, G. Mueller, J.R. Morante, TiO₂ thin films from titanium butoxide: Synthesis, Pt addition, structural stability, microelectronic processing and gas-sensing properties, *Sensors Actuators B: Chem.* 130 (2008) 599-608.
- [72] B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO_x with NH₃, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 420-428.
- [73] M. Romero-Sáez, D. Divakar, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, J.A. González-Marcos, Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-ZSM-5: Influence of the preparation method on the iron species and the catalytic behavior, *Appl. Catal. B: Environ.* 180 (2016) 210-218.
- [74] M. Cui, Y. Li, X. Wang, J. Wang, M. Shen, Effect of preparation method on MnO_x-CeO₂ catalysts for NO oxidation, *J. Rare Earths.* 31 (2013) 572-576.
- [75] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [76] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [77] K. Katsumi, Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts, *J. Membrane Sci.* 96 (1994) 59-89.
- [78] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [79] R.J. Dombrowski, C.M. Lastoskie, D.R. Hyduke, The Horvath-Kawazoe method revisited, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* 187-188 (2001) 23-39.
- [80] S. Besselmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, M. Muhler, Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V₂O₅/TiO₂ catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4633-4638.

-
- [81] R.A. Koepfel, J. Nickl, A. Baiker, Chapter 3.5 Characterization of V_2O_5/TiO_2 Eurocat samples by temperature-programmed reduction, *Catal. Today*. 20 (1994) 45-52.
- [82] H. Knozinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol.2, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp ed., VCH, Weinheim, 707, 1997.
- [83] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, Temperature Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts, *Catal. Rev.* 25 (1983) 141-227.
- [84] H. Miyata, Y. Nakagawa, T. Ono, Y. Kubokawa, Infrared Studies of Acid-Base Properties of Vanadium-Titanium Oxide and Oxidation of Alcohols on it, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 79 (1983) 2343-2353.
- [85] H. Knözinger, Infrared Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley - VCH, Weinheim, 2008, pp. 1135-1163.
- [86] P. Gallezot, X-Ray techniques in catalysis, *Catalysis, science and technology*, J.R. Anderson, M. Boudart ed., Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [87] A. Andersson, S.L.T. Andersson, An XPS study of dispersion and valence state of TiO_2 supported vanadium oxide catalysts, *Catal. Lett.* 7 (1990) 351-358.
- [88] D. Jiang, M. Zhang, G. Li, H. Jiang, Preparation and evaluation of MnO_x-CeO_2 nanospheres via a green route, *Catal. Commun.* 17 (2012) 59-63.
- [89] B. Shen, F. Wang, T. Liu, Homogeneous MnO_x-CeO_2 pellets prepared by a one-step hydrolysis process for low-temperature NH_3 -SCR, *Powder Technol.* 253 (2014) 152-157.
- [90] X. Wang, Q. Kang, D. Li, Low-temperature catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO_2 mixed oxide catalysts, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2158-2162.

REFERENCES

- [91] X. Wu, H. Yu, D. Weng, S. Liu, J. Fan, Synergistic effect between MnO and CeO₂ in the physical mixture: Electronic interaction and NO oxidation activity, *J. Rare Earths*. 31 (2013) 1141-1147.
- [92] D. Briggs, M.P. Seah, Practical surface analysis, John Willey & Sons, RSC Advances. RSC. Advances, 1993, pp. Vol. 1, second edition.
- [93] R.A. Schoonheydt, UV-VIS-NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 5051-5066.
- [94] A. Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojima, Y. Kera, H. Miyata, Studies on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts: II. Vanadia-titania catalyst: effect of starting solution and phase of titania, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 93-106.
- [95] D. Srinivas, W.F. Hölderich, S. Kujath, M.H. Valkenberg, T. Raja, L. Saikia, R. Hinze, V. Ramaswamy, Active sites in vanadia/titania catalysts for selective aerial oxidation of β -picoline to nicotinic acid, *J. Catal.* 259 (2008) 165-173.
- [96] R. Bulánek, P. Čičmanec, H. Sheng-Yang, P. Knotek, L. Čapek, M. Setnička, Effect of preparation method on nature and distribution of vanadium species in vanadium-based hexagonal mesoporous silica catalysts: Impact on catalytic behavior in propane ODH, *Appl. Catal. A: Gen.* 415-416 (2012) 29-39.
- [97] C. Zhao, I.E. Wachs, Selective oxidation of propylene over model supported V₂O₅ catalysts: Influence of surface vanadia coverage and oxide support, *J. Catal.* 257 (2008) 181-189.
- [98] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, F. Rainone, A. Renken, Characterization of Surface Vanadia Forms on V/Ti-Oxide Catalyst via Temperature-Programmed Reduction in Hydrogen and Spectroscopic Methods, *J. Catal.* 205 (2002) 115-122.
- [99] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 15089-15099.

-
- [100] E. Finocchio, M. Baldi, G. Busca, C. Pistarino, G. Romezzano, F. Bregani, G.P. Toledo, A study of the abatement of VOC over $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ and alternative SCR catalysts, *Catal. Today*. 59 (2000) 261-268.
- [101] G. Busca, M. Baldi, C. Pistarino, J.M. Gallardo Amores, V. Sanchez Escribano, E. Finocchio, G. Romezzano, F. Bregani, G.P. Toledo, Evaluation of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs, *Catal. Today*. 53 (1999) 525-533.
- [102] X. Wang, J. Wang, T.Y. Zhu, Coupled control of chlorobenzene and no over V_2O_5/TiO_2 catalyst in NH_3 -SCR reaction, *Adv. Mat. Res.* 811 (2013) 83-86.
- [103] F. Bertinchamps, C. Grégoire, E.M. Gaigneaux, Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part II: Influence of the nature and addition protocol of secondary phases to VO_x/TiO_2 , *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 10-22.
- [104] J. Wang, X. Wang, X. Liu, T. Zhu, Y. Guo, H. Qi, Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V_2O_5/TiO_2 catalysts: The effects of chlorine substituents, *Catal. Today*. 241, Part A (2015) 92-99.
- [105] Z. Xu, S. Deng, Y. Yang, T. Zhang, Q. Cao, J. Huang, G. Yu, Catalytic destruction of pentachlorobenzene in simulated flue gas by a $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst, *Chemosphere*. 87 (2012) 1032-1038.
- [106] Y. Yang, G. Yu, S. Deng, S. Wang, Z. Xu, J. Huang, B. Wang, Catalytic oxidation of hexachlorobenzene in simulated gas on $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst, *Chem. Eng. J.* 192 (2012) 284-291.
- [107] J. Lichtenberger, M.D. Amiridis, Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V_2O_5/TiO_2 catalysts, *J. Catal.* 223 (2004) 296-308.
- [108] D.P. Debecker, F. Bertinchamps, N. Blangenois, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, On the impact of the choice of model VOC in the evaluation of V-based catalysts for the total oxidation of dioxins: Furan vs. Chlorobenzene, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 223-232.

REFERENCES

- [109] L. Obalová, K. JirátoVá, K. Karásková, Ž Chromčáková, N₂O catalytic decomposition – From laboratory experiment to industry reactor, *Catal. Today*. 191 (2012) 116-120.
- [110] P. Andrigo, R. Bagatin, G. Pagani, Fixed bed reactors, *Catal. Today*. 52 (1999) 197-221.
- [111] - , F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Catalyst performance testing: Radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 321-333.
- [112] S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952) 89-92.
- [113] D.E. Mears, Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 10 (1971) 541-547.
- [114] P.B. Weisz , C.D. Prater, Interpretation of measurements in experimental catalysis, *Adv. Catal.* 6 (1954) 143-196.
- [115] E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, New Method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem. Res.* 5 (1966) 18-27.
- [116] W. Vielstich, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa, A. Lamm, *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications*, Chichester, England , Wiley, 2003-2009.
- [117] M. Punčochář, J. Drahoš, The tortuosity concept in fixed and fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2173-2175.
- [118] Millennium Inorganic Chemicals - Cristal Global (Cristal ACTiV™ G5).
- [119] J. Kestin, S.T. Ro, W.A. Wakeham, Viscosity of the Noble Gases in the Temperatura Range 25-700 °C, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4119-4124.
- [120] Green, D.W , Perry, R.H, Heat and Mass Transfer, in: Green, D.W , Perry, R.H (Ed.), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, 2008.

-
- [121] Conductividad térmica de TiO₂,
http://www.engineersedge.com/properties_of_metals.htm.
Conductividad térmica de TiO₂.
- [122] H.S. Fogler, Diffusion and Reaction, in: Elements of Chemical Reaction Engineering, Pearson Education, 2006, pag. 813.
- [123] 2. SIDS Initial Assessment Report. For. SIAM 13. Bern, Switzerland, 6-9 November 2001. 1. Chemical Name: *1,2-Dichlorobenzene*. 2. CAS Number: 95-50-1. 3.
- [124] N. Usberti, M. Jablonska, M.D. Blasi, P. Forzatti, L. Lietti, A. Beretta, Design of a “high-efficiency” NH₃-SCR reactor for stationary applications. A kinetic study of NH₃ oxidation and NH₃-SCR over V-based catalysts, Appl. Catal. B: Environ. 179 (2015) 185-195.
- [125] S. Albonetti, S. Blasioli, R. Bonelli, J.E. Mengou, S. Scirè, F. Trifirò, The role of acidity in the decomposition of 1,2-dichlorobenzene over TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalysts, Appl. Catal. A: Gen. 341 (2008) 18-25.
- [126] J. Wang, X. Wang, X. Liu, J. Zeng, Y. Guo, T. Zhu, Kinetics and mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over V₂O₅/TiO₂ catalysts, J. Mol. Catal. A: Chem. 402 (2015) 1-9.
- [127] M.A. Larrubia, G. Busca, An FT-IR study of the conversion of 2-chloropropane, o-dichlorobenzene and dibenzofuran on V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts, Appl. Catal. B: Environ. 39 (2002) 343-352.
- [128] B. Schimmoeller, R. Delaigle, D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, Flame-made vs. wet-impregnated vanadia/titania in the total oxidation of chlorobenzene: Possible role of VO_x species, Catal. Today. 157 (2010) 198-203.
- [129] D.P. Debecker, K. Bouchmella, R. Delaigle, P. Eloy, C. Poleunis, P. Bertrand, E.M. Gaigneaux, P.H. Mutin, One-step non-hydrolytic sol-gel preparation of efficient V₂O₅-TiO₂ catalysts for VOC total oxidation, Appl. Catal. B: Environ. 94 (2010) 38-45.
- [130] C. Gannoun, R. Delaigle, P. Eloy, D.P. Debecker, A. Ghorbel, E.M. Gaigneaux, Sol-gel derived V₂O₅-TiO₂ mesoporous materials as

- catalysts for the total oxidation of chlorobenzene, *Catal. Commun.* 15 (2011) 1-5.
- [131] S. Krishnamoorthy, J.P. Baker, M.D. Amiridis, Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 -based catalysts, *Catal. Today.* 40 (1998) 39-46.
- [132] Y. Hou, G. Cai, Z. Huang, X. Han, S. Guo, Effect of HCl on V_2O_5/AC catalyst for NO reduction by NH_3 at low temperatures, *Chem. Eng. J.* 247 (2014) 59-65.
- [133] F. Bertinchamps, M. Treinen, N. Blangenois, E. Mariage, E.M. Gaigneaux, Positive effect of NO_x on the performances of VO_x/TiO_2 -based catalysts in the total oxidation abatement of chlorobenzene, *J. Catal.* 230 (2005) 493-498.
- [134] G.Centi, F. Cavani, F.Trifirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, First ed. ed., Kluwer Academic, Nueva York, 2001. pag. 33.
- [135] E.V. Kondratenko, O. Ovsitser, J. Radnik, M. Schneider, R. Kraehnert, U. Dingerdissen, Influence of reaction conditions on catalyst composition and selective/non-selective reaction pathways of the ODP reaction over V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 with O_2 and N_2O , *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 98-110.
- [136] W. Xu, Y. Yu, C. Zhang, H. He, Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/TiO_2 catalyst, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1453-1457.
- [137] C. Chen, W. Tan, Mathematical modeling, optimal design and control of an SCR reactor for NO_x removal, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 409-419.
- [138] Z. Xiong, C. Lu, D. Guo, X. Zhang, K. Han, Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over iron-cerium mixed oxide catalyst: catalytic performance and characterization, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 1258-1265.
- [139] C. Freitag, S. Besselmann, E. Löffler, W. Grünert, F. Rosowski, M. Muhler, On the role of monomeric vanadyl species in toluene oxidation over V_2O_5/TiO_2 catalysts: a kinetic study using the TAP reactor, *Catal. Today.* 91-92 (2004) 143-147.

-
- [140] F. Duprat, Light-off curve of catalytic reaction and kinetics, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 901-911.
- [141] C. Sun, L. Dong, W. Yu, L. Liu, H. Li, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, Promotion effect of tungsten oxide on SCR of NO with NH₃ for the V₂O₅-WO₃/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ catalyst: Experiments combined with DFT calculations, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 346 (2011) 29-38.
- [142] P.G.W.A. Kompio, A. Brückner, F. Hipler, G. Auer, E. Löffler, W. Grünert, A new view on the relations between tungsten and vanadium in V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for the selective reduction of NO with NH₃, *J. Catal.* 286 (2012) 237-247.
- [143] X. Huang, Y. Peng, X. Liu, K. Li, Y. Deng, J. Li, The promotional effect of MoO₃ doped V₂O₅/TiO₂ for chlorobenzene oxidation, *Catal. Commun.* 69, (2015) 161-164.
- [144] D.P. Debecker, R. Delaigle, K. Bouchmella, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, P.H. Mutin, Total oxidation of benzene and chlorobenzene with MoO₃- and WO₃-promoted V₂O₅/TiO₂ catalysts prepared by a nonhydrolytic sol-gel route, *Catal. Today.* 157 (2010) 125-130.
- [145] M. Stoll, J. Furrer, H. Seifert, G. Schaub, D. Unruh, Effects of flue gas composition on the catalytic destruction of chlorinated aromatic compounds with a V-oxide catalyst, *Waste Manage.* 21 (2001) 457-463.
- [146] S. Krishnamoorthy, M. D. Amiridis, Kinetic and in situ FTIR studies of the catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V₂O₅/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Today.* 51 (1999) 203-214.
- [147] B.K. Yun, M.Y. Kim, Modeling the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over a Vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases, *Appl. Therm. Eng.* 50 (2013) 152-158.
- [148] M.D. Amiridis, I.E. Wachs, G. Deo, J. Jehng, D.S. Kim, Reactivity of V₂O₅Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃: Influence of Vanadia Loading, H₂O, and SO₂, *J. Catal.* 161 (1996) 247-253.
-

- [149] C.E. Hetrick, F. Patcas, M.D. Amiridis, Effect of water on the oxidation of dichlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 622-628.
- [150] J. Choi, C.B. Shin, T. Park, D.J. Suh, Characteristics of vanadia–titania aerogel catalysts for oxidative destruction of 1,2-dichlorobenzene, *Appl. Catal. A: Gen.* 311 (2006) 105-111.
- [151] C. Gannoun, R. Delaigle, D.P. Debecker, P. Eloy, A. Ghorbel, E.M. Gaigneaux, Effect of support on V_2O_5 catalytic activity in chlorobenzene oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.* 447 (2012) 1-6.
- [152] I.E. Wachs, Molecular structures of surface vanadium oxide species on Titania supports, *J. Catal.* 124 (1990) 570-573.
- [153] I.E. Wachs, The generality of surface vanadium oxide phases in mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 36-42.
- [154] J. Jehng, G. Deo, B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, Effect of water vapor on the molecular structures of supported vanadium oxide catalysts at elevated temperatures, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 110 (1996) 41-54.
- [155] Anna E. Lewandowska, Mónica Calatayud, Frederik Tielens, Miguel A. Bañares, Dynamics of Hydration in Vanadia/Titania Catalysts at Low Loading: A Theoretical and Experimental Study, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 24133-24136.
- [156] , Hydration Dynamics for Vanadia/Titania Catalysts at High Loading: A Combined Theoretical and Experimental Study, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 25535-25543.
- [157] T. Kim, I.E. Wachs, CH_3OH oxidation over well-defined supported V_2O_5/Al_2O_3 catalysts: Influence of vanadium oxide loading and surface vanadium–oxygen functionalities, *J. Catal.* 255 (2008) 197-205.
- [158] Veronika Brázdová, M. Verónica Ganduglia-Pirovano, Joachim Sauer, Vanadium Oxides on Aluminum Oxide Supports. 2. Structure, Vibrational Properties, and Reducibility of V_2O_5 Clusters on $\alpha-Al_2O_3$ (0001), *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 23532-23542.

-
- [159] N. Magg, B. Immaraporn, J.B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, J. Döbler, Z. Wu, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P.C. Stair, J. Sauer, H. Freund, Vibrational spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study, *J. Catal.* 226 (2004) 88-100.
- [160] A. Christodoulakis, S. Boghosian, Molecular structure of supported molten salt catalysts for SO₂ oxidation, *J. Catal.* 215 (2003) 139-150.
- [161] X. Gao, J. Jehng, I.E. Wachs, In Situ UV-vis-NIR Diffuse Reflectance and Raman Spectroscopic Studies of Propane Oxidation over ZrO₂-Supported Vanadium Oxide Catalysts, *J. Catal.* 209 (2002) 43-50.
- [162] A. Walter, R. Herbert, C. Hess, T. Ressler, Structural characterization of vanadium oxide catalysts supported on nanostructured silica SBA-15 using X-ray absorption spectroscopy., *Chem Cent J.* 4 (2010) 1-20.
- [163] M. Gallastegi-Villa, A. Aranzabal, Z. Boukha, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, M.V. Martínez-Huerta, M.A. Bañares, Role of surface vanadium oxide coverage support on titania for the simultaneous removal of o-dichlorobenzene and NO_x from waste incinerator flue gas, *Catal. Today.* 254 (2015) 2-11.
- [164] H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G. Wolf, B. Lücke, Structure and Catalytic Properties of VO_x/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde, *J. Catal.* 191 (2000) 384-400.
- [165] D.W. Kwon, K.H. Park, S.C. Hong, Influence of VO_x surface density and vanadyl species on the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over VO_x/TiO₂ for superior catalytic activity, *Appl. Catal. A: Gen.* 499 (2015) 1-12.
- [166] X. Gao, I.E. Wachs, Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV-vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 1261-1268.
- [167] M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO₂ anatase-to-rutile under reactive environments: H₂ reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, *Catal. Commun.* 11 (2009) 15-19.

- [168] G.C. Bond, Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 91-103.
- [169] F. Tang, K. Zhuang, F. Yang, L. Yang, B. Xu, J. Qiu, Y. Fan, Effect of Dispersion State and Surface Properties of Supported Vanadia on the Activity of V_2O_5/TiO_2 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 , *Chinese J. Catal.* 33 (2012) 933-940.
- [170] Y. Habuta, N. Narishige, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, Catalytic activity and solid acidity of vanadium oxide thin layer loaded on TiO_2 , ZrO_2 , and SnO_2 , *Catal. Today.* 78 (2003) 131-138.
- [171] C. Lin, H. Bai, Surface acidity over vanadia/titania catalyst in the selective catalytic reduction for NO removal-in situ DRIFTS study, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 279-287.
- [172] S. Krishnamoorthy, J.A. Rivas, M.D. Amiridis, Catalytic Oxidation of 1,2-Dichlorobenzene over Supported Transition Metal Oxides, *J. Catal.* 193 (2000) 264-272.
- [173] G. Wielgoński, A. Grochowalski, T. Machej, T. Pająk, W. Cwiągalski, Catalytic destruction of 1,2-dichlorobenzene on $V_2O_5-WO_3/Al_2O_3-TiO_2$ catalyst, *Chemosphere.* 67 (2007) S150-S154.
- [174] L.J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, Reactivity and Physicochemical Characterization of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ De- NO_x Catalysts, *J. Catal.* 155 (1995) 117-130.
- [175] M. D. Amiridis, J. P. Solar, Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over V_2O_5/TiO_2 , $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$, and $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ Catalysts: Effect of Vanadia Content on the Activation Energy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 978-981.
- [176] N. Topsøe, T. Slabæk, B.S. Clausen, T.Z. Sørensen, J.A. Dumesic, Influence of water on the reactivity of vanadia/titania for catalytic reduction of NO_x , *J. Catal.* 134 (1992) 742-746.
- [177] E. Tronconi, P. Forzatti, J.P. Gomez Martin, S. Malloggi, Selective catalytic removal of NO_x : a mathematical model for design of catalyst and reactor, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 2401-2406.

-
- [178] S. Moon Lee, S. Su Kim, S. Chang Hong, Systematic mechanism study of the high temperature SCR of NO_x by NH₃ over a W/TiO₂ catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 79 (2012) 177-185.
- [179] D.W. Kwon, K.H. Park, S.C. Hong, Enhancement of SCR activity and SO₂ resistance on VO_x/TiO₂ catalyst by addition of molybdenum, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 315-324.
- [180] D.P. Debecker, R. Delaigle, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, Abatement of model molecules for dioxin total oxidation on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts: The case of substituted oxygen-containing VOC, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 289 (2008) 38-43.
- [181] R. Weber, T. Sakurai, H. Hagenmaier, Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅-WO₃ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 249-256.
- [182] C.H. Bartholomew and R.J. Farrauto, 4. Reactors, Reactor Design, and Activity Testing, in: *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons, New Jersey, Second ed., pag. 227.
- [183] S. Zhang, Q. Zhong, Surface characterization studies on the interaction of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for low temperature SCR of NO with NH₃, *J. Solid State Chem.* 221 (2015) 49-56.
- [184] G. Centi, Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics, *Appl. Catal. A: Gen.* 147 (1996) 267-298.
- [185] C. Wang, S. Yang, H. Chang, Y. Peng, J. Li, Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅WO₃/TiO₂: Acidity, surface species and catalytic activity, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 520-527.
- [186] S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler, Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characteristics of V₂O₅.WO₃/TiO₂ catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208 (2004) 257-265.
- [187] I.E. Wachs, Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 111 (41) (2007) 15089-15099.
-

REFERENCES

- [188] T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, I.E. Wachs, Molecular/electronic structure–surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts, *J. Catal.* 246 (2007) 370-381.
- [189] S.T. Choo, S.D. Yim, I. Nam, S. Ham, J. Lee, Effect of promoters including WO_3 and BaO on the activity and durability of V_2O_5 /sulfated TiO_2 catalyst for NO reduction by NH_3 , *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 237-252.
- [190] J. Due-Hansen, S.B. Rasmussen, E. Mikolajska, M.A. Bañares, P. Ávila, R. Fehrmann, Redox behaviour of vanadium during hydrogen–oxygen exposure of the V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR catalyst at 250 °C, *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (2011) 340-346.
- [191] , G. Ramis, G. Busca, Redox and acid reactivity of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites, *Appl. Catal. A: Gen.* 216 (2001) 181-194.
- [192] Ambareesh D. Murkute, David. Vanderwiel, Active Sites Evaluation of Vanadia Based Powdered and Extruded SCR Catalysts prepared on Commercial Titania, *Catal. Lett.* 145 (2015) 1224-1236.
- [193] S. Albonetti, J.E. Mengou, F. Trifirò, Polyfunctionality of DeNOx catalysts in other pollutant abatement, *Catal. Today.* 119 (2007) 295-300.
- [194] C.U.I. Odenbrand, Thermal stability of vanadia SCR catalysts for the use in diesel applications, *Chem. Eng. Res. Design.* 86 (2008) 663-672.
- [195] M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun, Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO_2 in the Fast SCR Reaction, *J. Catal.* 209 (2002) 159-165.
- [196] J.R. González-Velasco, A. Aranzabal, B. Pereda-Ayo, M.P. González-Marcos, J.A. González-Marcos, Chapter 4: Advanced Processes in Catalytic Oxidation: From Laboratory to Industry, in: D.D. F. Cavani (Ed.), Imperial College Press.
- [197] R. Baran, T. Onfroy, T. Grzybek, S. Dzwigaj, Influence of the nature and environment of vanadium in VSiBEA zeolite on selective catalytic reduction of NO with ammonia, *Appl. Catal. B: Environ.* 136–137 (2013) 186-192.

-
- [198] M.A. Reiche, E. Ortelli, A. Baiker, Vanadia grafted on TiO₂-SiO₂, TiO₂ and SiO₂ aerogels: Structural properties and catalytic behaviour in selective reduction of NO by NH₃, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 187-203.
- [199] S.M. Jung, O. Demoulin, P. Grange, The study of a synergetic effect over a H-ZSM-5/V₂O₅ hybrid catalyst on SCR reaction, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 236 (2005) 94-98.
- [200] S.S.R. Putluru, A. Riisager, R. Fehrmann, Vanadia supported on zeolites for SCR of NO by ammonia, *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 333-339.
- [201] M. Wark, A. Brückner, T. Liese, W. Grünert, Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadium-Containing Zeolites, *J. Catal.* 175 (1998) 48-61.
- [202] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH₃, *Appl. Catal. B: Environ.* 95 (2010) 348-357.
- [203] P. Boroń, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łątka, B. Gil, J. Krafft, S. Dzwigaj, The influence of the preparation procedures on the catalytic activity of Fe-BEA zeolites in SCR of NO with ammonia and N₂O decomposition, *Catal. Today.* 235 (2014) 210-225.
- [204] J.A.Z. Pieterse, S. Booneveld, R.W. van den Brink, Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N₂O, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 215-228.
- [205] Q. Huang, X. Xue, R. Zhou, Catalytic behavior and durability of CeO₂ or/and CuO modified USY zeolite catalysts for decomposition of chlorinated volatile organic compounds, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 344 (2011) 74-82.
- [206] D. Divakar, M. Romero-Sáez, B. Pereda-Ayo, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites, *Catal. Today.* 176 (2011) 357-360.
- [207] F.S. Saleh, M.M. Rahman, Oxidative destruction of o-DCB on supported manganese oxide catalyst, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1574-1577.
-

- [208] S. Cimino, L. Lisi, M. Tortorelli, Low temperature SCR on supported MnO_x catalysts for marine exhaust gas cleaning: Effect of KCl poisoning, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 223-230.
- [209] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, Roles of acidity and pore structure in the deactivation of zeolites by carbonaceous deposits, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 1-19.
- [210] I. Jansson, S. Suárez, F.J. Garcia-Garcia, B. Sánchez, Zeolite-TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase, *Appl. Catal. B: Environ.* 178 (2015) 100-107.
- [211] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael (Eds.), *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, third ed., Springer, New York, 2003.
- [212] Y. Xu, C.H. Kangford, Enhanced Photoactivity of a Titanium (IV) Oxide Supported on ZSM5 and Zeolite A at Low Coverage, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11501-11507.
- [213] H.C. Choi, Y.M. Jung, S.B. Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 33-38.
- [214] J. Wang, Z. Yan, L. Liu, Y. Chen, Z. Zhang, X. Wang, In situ DRIFTS investigation on the SCR of NO with NH₃ over V₂O₅ catalyst supported by activated semi-coke, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 660-669.
- [215] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, G. Burgio, V. Giuffrida, Catalytic combustion of chlorobenzene over Pt/zeolite catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1023-1030.
- [216] S. Sharma, S.G. Hegde, A.P. Singh, Highly selective chlorination of 1,2-dichlorobenzene to 1,2,4-trichlorobenzene using a combination of zeolite K-L and ClCH₂COOH, *Appl. Catal. A: Gen.* 162 (1997) 201-211.
- [217] H. Chen, Z. Wei, M. Kollar, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C.H.F. Peden, A comparative study of N₂O formation during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on zeolite supported Cu catalysts, *J. Catal.* 329 (2015) 490-498.

- [218] A. Sultana, M. Sasaki, K. Suzuki, H. Hamada, Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR, *Catal. Commun.* 41 (2013) 21-25.
- [219] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J.A. Moulijn, Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 173-189.
- [220] S.C. Kim, W.G. Shim, Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 98 (2010) 180-185.
- [221] K. Krishna, M. Makkee, Preparation of Fe-Z SM-5 with enhanced activity and stability for SCR of NO_x, *Catal. Today.* 114 (2006) 23-30.
- [222] I. Melián-Cabrera, S. Espinosa, J.C. Groen, B. v/d Linden, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N₂O decomposition, *J. Catal.* 238 (2006) 250-259.
- [223] S. Nganai, S.M. Lomnicki, B. Dellinger, Formation of PCDD/Fs from the Copper Oxide-Mediated Pyrolysis and Oxidation of 1,2-Dichlorobenzene, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 1034-1040.
- [224] Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, C. Li, Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 61-67.
- [225] W. Tian, X. Fan, H. Yang, X. Zhang, Preparation of MnO_x/TiO₂ composites and their properties for catalytic oxidation of chlorobenzene, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 887-891.
- [226] W. Tian, H. Yang, X. Fan, X. Zhang, Low-temperature catalytic oxidation of chlorobenzene over MnO_x/TiO₂-CNTs nano-composites prepared by wet synthesis methods, *Catal. Commun.* 11 (2010) 1185-1188.
- [227] M. Kang, E.D. Park, J.M. Kim, J.E. Yie, Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures, *Appl. Catal. A: Gen.* 327 (2007) 261-269.

- [228] G. Qi, R.T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 217-225.
- [229] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 265-273.
- [230] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, W. Zhao, B. Guan, Experimental study on a low-temperature SCR catalyst based on MnO_x/TiO₂ prepared by sol-gel method, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 488-494.
- [231] F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, Selective reduction of NO by NH₃ over manganese-cerium mixed oxides: Relation between adsorption, redox and catalytic behavior, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 311-318.
- [232] G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by coprecipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 93-106.
- [233] W.S. Kijlstra, D.S. Brands, E.K. Poels, A. Blik, Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over MnO_x/Al₂O₃, *J. Catal.* 171 (1997) 208-218.
- [234] A. Khaleel, A. Al-Nayli, Supported and mixed oxide catalysts based on iron and titanium for the oxidative decomposition of chlorobenzene, *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (2008) 176-184.
- [235] C. He, Y. Yu, Q. Shen, J. Chen, N. Qiao, Catalytic behavior and synergistic effect of nanostructured mesoporous CuO-MnO_x-CeO₂ catalysts for chlorobenzene destruction, *Appl. Surf. Sci.* 297 (2014) 59-69.
- [236] E. Park, S. Chin, J. Jeong, J. Jurng, Low-temperature NO oxidation over Mn/TiO₂ nanocomposite synthesized by chemical vapor condensation: Effects of Mn precursor on the surface Mn species, *Micropor. Mesopor. Mat.* 163 (2012) 96-101.

-
- [237] Z. Wu, R. Jin, Y. Liu, H. Wang, Ceria modified $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ as a superior catalyst for NO reduction with NH_3 at low-temperature, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2217-2220.
- [238] Istadi, N.A.S. Amin, Synergistic effect of catalyst basicity and reducibility on performance of ternary CeO_2 -based catalyst for CO_2 OCM to C_2 hydrocarbons, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 259 (2006) 61-66.
- [239] A. Sultana, M. Sasaki, H. Hamada, Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of NO with ammonia, *Catal. Today.* 185 (2012) 284-289.
- [240] L. Sang Moon, P. Kwang Hee, K. Sung Su, K. DongWook, H. Sung Chang, Effect of the Mn oxidation state and lattice oxygen in Mn-based TiO_2 catalysts on the low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH_3 , *J Air Waste Manag Assoc.* 62 (9) (2012) 1085-1092.
- [241] G. Wu, Y. Gao, F. Ma, B. Zheng, L. Liu, H. Sun, W. Wu, Catalytic oxidation of benzyl alcohol over manganese oxide supported on MCM-41 zeolite, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 14-22.
- [242] L. Lamaita, M.A. Peluso, J.E. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, P. Porta, A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction, *Catal. Today.* 107-108 (2005) 133-138.
- [243] D. Leinen, A. Fernández, J.P. Espinós, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe, An XPS study of the mixing effects induced by ion bombardment in composite oxides, *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 453-459.
- [244] M.P. Casaletto, G. Mattogno, M.A. Massucci, Alumina-supported vanadyl phosphates catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane: an XPS characterisation, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 216-226.
- [245] T.L. Barr, The nature of the relative bonding chemistry in zeolites: An XPS study, *Zeolites.* 10 (1990) 760-765.
- [246] Q. Tang, S. Hu, Y. Chen, Z. Guo, Y. Hu, Y. Chen, Y. Yang, Highly dispersed manganese oxide catalysts grafted on SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic application in trans-stilbene epoxidation, *Micropor. Mesopor. Mat.* 132 (2010) 501-509.

REFERENCES

- [247] X. Lou, P. Liu, J. Li, Z. Li, K. He, Effects of calcination temperature on Mn species and catalytic activities of Mn/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of NO with ammonia, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 382-387.
- [248] D. Yu, W. Xingyi, L. Dao, D. Qiguang, Catalytic combustion of chlorobenzene over Mn-Ce-La-O mixed oxide catalysts, *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 132-139.
- [249] Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, C. Li, Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 61-67.
- [250] Y. Lu, Q. Dai, X. Wang, Catalytic combustion of chlorobenzene on modified LaMnO₃ catalysts, *Catal. Commun.* 54 (2014) 114-117.
- [251] W. Xingyi, K. Qian, L. Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 86 (2009) 166-175.
- [252] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn, Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 297-316.
- [253] D. Pietrogiacomini, M.C. Campa, L.R. Carbone, S. Tuti, M. Occhiuzzi, N₂O decomposition on CoO_x, CuO_x, FeO_x or MnO_x supported on ZrO₂: The effect of zirconia doping with sulfates or K⁺ on catalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.* 187 (2016) 218-227.
- [254] Li. Shi, W. Chu, F. Qu, S. Luoa, Low-temperature catalytic combustion of methane over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts: Effect of preparation method, *Catal. Lett.* 113 (2007) 59-64.

Capítulo/Chapter 10

NOMENCLATURA/ NOMENCLATURE

10. NOMENCLATURA/NOMENCLATURE

VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

A	Área del pico cromatográfico.
a_m	Superficie de una partícula esférica, nm ² .
A_m	Amplitud de la ventana de trabajo, °C.
A_s	Área de la sección transversal del adsorbato, nm ² .
A_{XO_x}	Superficie trasversal de un átomo de XO _x .
C	Parámetro asociado con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato.
$C_{A,b}$	Concentración del compuesto A en el fluido, mol/m ³ .
$C_{A,s}$	Concentración del compuesto A en la superficie del catalizador, mol/m ³ .
C_{Mears}	Coefficiente de la condición de Mears.
C_p	Calor calorífico, J/g K.
C_{WP}	Coefficiente de la condición de Weisz-Prater.
d	Espaciado entre planos cristalinos.
D	Diámetro del lecho catalítico, m.
D_e	Difusividad efectiva del fluido, m ² /s.
$D_{i,ax}$	Coefficiente de difusión del compuesto i en la dirección axial, m ² /s.
$D_{i,j}$	Coefficiente de difusión del compuesto i en el compuesto j, m ² /s.
$D_{i,mix}$	Coefficiente de difusión del compuesto i en un gas multicomponente j, m ² /s.
D_k	Coefficiente de difusión Knudsen, m ² /s.
dp	Diámetro de la partícula, m.
d_{poro}	Diámetro de poro, m.
e	Espesor de la capa adsorbida, nm.
E_a	Energía de activación, J/(mol K).

NOMENCLATURE

E_B	Diferencia entre energía de ligadura.
E_K	Energía cinética de un fotoelectrón.
F	Función objetivo equivalente a la toxicidad de los gases de emisión de una incineradora de RSU.
F_{A0}	Flujo mol del compuesto A a tiempo 0, mol/s.
h	Coefficiente de convección, W/(m ² K).
k	Constante de velocidad de reacción.
K	Coefficiente de conducción térmico, W/(m °C).
k', k''	Constante aparente de velocidad de reacción.
kc	Constante de transferencia de materia, m/s.
k_o	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.
L	Longitud del lecho catalítico, m.
L_i	Límite de emisión del compuesto i.
m	Masa de muestra sólida, kg.
n	Orden de la reacción cinética.
N_A	Número de Avogrado.
P	Presión, Pa.
P_0	Presión a tiempo 0, Pa.
PM	Peso molecular, g/mol.
P_o	Presión de saturación, Pa.
Q	Flujo volumétrico del fluido, m ³ /s.
q	Flujo de calor de reacción, W.
R	Constante de gases ideales.
r	Radio de la partícula, m.
$-r_A$	Velocidad de reacción del reactivo A, mol/(g s).
$(-r_A)_{obs}$	Velocidad de reacción del reactivo A experimental, mol/(g s).
r_p	Radio de poro, m.

R_{split}	Relación de split del método cromatográfico.
S_{BET}	Superficie BET, m ² /g.
T	Temperatura, °C.
T_l	Temperatura inferior de la ventana de trabajo, °C.
T_{max}	Temperatura de reducción del catalizador, °C.
T_u	Temperatura superior de la ventana de trabajo, °C.
u	Velocidad lineal del fluido, m/s.
ν	Frecuencia de luz incidente, Hz.
V	Volumen de lecho catalítico, cm ³ .
V_{ads}	Volumen de adsorbato adsorbido por unidad de masa de sólido, cm ³ /g.
v_i	Volumen de difusión del compuesto, cm ³ /mol.
V_{loop}	Volumen del loop del cromatografo, cm ³ .
V_m	Volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa, cm ³ /g.
V_{mol}	Volumen molar del adsorbato, cm ³ /mol.
V_p	Volumen de poros de la partícula, cm ³ /g.
W	Masa de catalizador, g.
X_A	Conversión unitaria del reactivo A.
x_i	Fracción molar del compuesto i.

SÍMBOLOS GRIEGOS

β	Anchura del pico de difracción a altura media corregida.
ΔH	Entalpía de reacción, J/mol.
ΔP	Diferencia de presión, Pa.
ΔT	Diferencia de temperatura, °C.
ε	Porosidad de la particular.
ε_L	Porosidad del lecho catalítico.

NOMENCLATURE

η	Factor de eficiencia.
θ	Angulo, °.
λ	Longitud de onda, nm.
μ	Viscosidad dinámica del fluido, kg/(m s).
μ_s	Viscosidad a la temperature de la superficie del catalizador, kg/(m s).
μ_∞	Viscosidad a la temperature del fluido, kg/(m s).
ρ	Densidad del fluido, g/m ³ .
ρ_a	Densidad aparente del catalizador, g/m ³ .
ρ_L	Densidad del lecho catalítico, g/m ³ .
ρ_r	Densidad real del catalizador, g/m ³ .
σ	Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido.
τ	Tortuosidad de la particular.
τ_L	Tortuosidad del lecho catalítico.
ϕ	Función de trabajo del espectrofotómetro.
ψ	Tensión superficial del adsorbato.
Φ	Modulo de Thiele.

NÚMEROS ADIMENSIONALES

Bo	Número de Bodenstein.
Nu	Número de Nusselt.
Re	Número de Reynolds.
Re_p	Número de Reynolds de partícula.
Sc	Número de Schmidt.
Sh	Número de Sherwood.

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

B/L	Brønsted/Lewis acid site ratio, Relación de centros ácidos tipo Brønsted/Lewis.
BET	Brunauer, Emmett y Teller.
BJH	Barrett, Joyner y Halenda.
CEM	Controlled Evaporator and Mixer, Controlador, Evaporador y Mezclador.
CLD	Chemiluminescence Detector, Detector de Quimiluminiscencia.
CT	Charge Transfer, Transferencia de Carga.
CTO	Catalytic Total Oxidation, Oxidación Catalítica Total.
DCMA	Dichloromaileic anhydre, Anhidrido dicloromaléico.
<i>dDiNO_x</i>	Process of simultaneous Destruction of Dioxines and NO _x , Proceso de destrucción simultánea de Dioxinas y NO _x .
DFT	Density Functional Theory, Teoría del Funcional de la Densidad.
DRS-UV-Vis	Difuse Reflectance Spectroscopy UV-vis, Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Ultravioleta Visible.
dTG	Derivative of thermogra, Derivada del termograma.
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Energía Dispersiva de Rayos X.
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.
GC-MS	Gas Chromatography Mass Selective detector, Cromatografía de Gases con Espectrometría de masas.
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, Velocidad especial.
HT	Haldor Topsøe.
ICDD	International Centre for Diffraction Data, Centro Internacional para Datos de Difracción.
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy,

	Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción).
IE	Ion Exchange, Intercambio iónico.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
MC	Metal Content, Contenido Metálico.
MSW	Municipal Solid Waste, Residuo Sólido Urbano.
NDIR	Non Dispersive Infrared Detector, Espectroscopía de Infrarrojo No Dispersivo.
NP	Nano-Particles, Nano-partículas.
NSCR	Non Selective Catalitic Reduction, Reducción No Catalítica Selectiva.
o-DCB	1,2-dichlorobenzene, 1,2-diclorobenceno.
PCDD/F	Polichlorodibenzodioxines and Polichlorodibenzofuranos, Dioxinas y Furanos.
PCI	Poder Calorífico Inferior, Lower Calorific Value.
PDF	Powder Diffraction File , Archivo de Difracción del Polvo.
PLC	Programmable Logic Controller, Controlador Lógico Programable.
PP	Planta Piloto / Pilot Plant.
RSU	Residuo Sólido Urbano, Municipal Solid Waste.
SCO	Selective Catalytic Oxidation, Oxidación Catalítica y Selectiva.
SCR	Selective Catalitic Reduction, Reducción Catalítica y Selectiva.
SD	Standard Deviation, Desviación Estandar.
TCB	Trichlorobenzene, Triclorobenceno.
TCD	Thermal Conductivity Detector, Detector de Conductividad Térmica.
TCDD	Tetrachlorodibenzodioxine, Tetrachlorodibenzodioxina.
TEF	Toxic Equivalency Factor, Factor de Equivalencia de

	Toxicidad.
TEM	Transmission Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Transmisión.
TEQ	Toxic Equivalent Concentration, Concentración de Equivalencia de Toxicidad.
TG	Thermogravimetry, Termogravimetría.
TOC	Total Organic Carbon, Carbono Orgánico Total.
TOF	Turn Over Frequency, Velocidad de reacción por unidad de centro activo.
TPD	Temperature Programmed Desorption, Desorción a Temperatura Programada.
TPR	Temperature Programmed Reduction, Reducción a Temperatura Programada.
UE	Union Europea, European Union.
UPV/EHU	Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea
VOC	Volatile Organic Compound, Compuestos Orgánicos Volátiles.
W/S	Weak/Strong acid sites ratio, Relación de centros ácidos fuertes/débiles.
WI	Wet Impregnation, Impregnación húmeda.
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.
XRD	X-Ray Diffraction, Difracción de Rayos X.

ANEXO / ANNEX

ANEXO I: Programa informático programado para el dimensionamiento del lecho catalítico en caso de la reducción de NO.

//VARIABLES DE ENTRADA

D=[8:0.5:25]; //Diámetro de lecho, mm
dp=[0.01:0.02:1.5]; // Diámetro de partícula, mm

T1=100+273; //Temperatura de reacción, K
T2=300+273; // Temperatura de reacción, K
T3=500+273; // Temperatura de reacción, K

//PARÁMETROS DE ENTRADA

Qn=2; //Caudal volumétrico, Ln/min
tau=40000; //Velocidad espacial, h-1
P=1.5; //Presión, atm
dporo=15*10^-9; //Diámetro de poro medio del catalizador, m
dents_lecho=1; //Densidad de lecho experimental, g/cm3
dents_ap=3.8; // Densidad real del catalizador, g/cm3
Vp=0.22; //Volumen de poros del catalizador, cm3/g

//Volumen de difusión atómica

Var=16.1;
Vco2=26.9;
Vclbcn=125.72;
Vo2=16.6;
Vnh3=14.9;
Vno=11.17;

//Peso molecular

pmar=40;
pmco2=44;
pmclbcn=146;
pmo2=32;
pmnh3=17;
pmno=30;

//Fracción molar

xar=0.7993;
xco2=0.1;
xclbcn=0.0001;

$xo2=0.1;$
 $xnh3=0.0003;$
 $xno=0.0003;$

$m=0.5$ //Constante
 $a=20$ // Constante
 $Xa=0.95$ //Conversión
 $n=1$ //Orden de la reacción

//CONDICIÓN DE FLUJO PISTÓN

//Difusión de NO en otros gases a T1

$Dijno11ar=((10^{-3}) * (T1^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmar))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Var)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno11co2=((10^{-3}) * (T1^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmco2))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vco2)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno11o2=((10^{-3}) * (T1^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmo2))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vo2)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno11nh3=((10^{-3}) * (T1^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmnh3))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vnh3)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno11clbcn=((10^{-3}) * (T1^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmclbcn))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vclbcn)^{(1/3)}))^{2});$

// Difusión de NO en otros gases a T2

$Dijno12ar=((10^{-3}) * (T2^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmar))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Var)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno12co2=((10^{-3}) * (T2^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmco2))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vco2)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno12o2=((10^{-3}) * (T2^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmo2))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vo2)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno12nh3=((10^{-3}) * (T2^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmnh3))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vnh3)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno12clbcn=((10^{-3}) * (T2^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmclbcn))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vclbcn)^{(1/3)}))^{2});$

// Difusión de NO en otros gases a T3

$Dijno13ar=((10^{-3}) * (T3^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmar))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Var)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno13co2=((10^{-3}) * (T3^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmco2))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vco2)^{(1/3)}))^{2});$
 $Dijno13o2=((10^{-3}) * (T3^{1.75}) * ((1/pmno) + (1/pmo2))^{0.5}) / (P * (((Vno)^{(1/3)}) + ((Vo2)^{(1/3)}))^{2});$

$$\text{Dijno13nh3} = \left(\frac{10^{-3} \cdot (T3^{1.75}) \cdot \left(\frac{1}{\text{pmno}} + \frac{1}{\text{pmnh3}} \right)^{0.5}}{\left(P \cdot \left(\left(\frac{\text{Vno}}{1000} \right)^{1/3} + \left(\frac{\text{Vnh3}}{1000} \right)^{1/3} \right)^3 \right)^{0.5}} \right)^2;$$

$$\text{Dijno13clbcn} = \left(\frac{10^{-3} \cdot (T3^{1.75}) \cdot \left(\frac{1}{\text{pmno}} + \frac{1}{\text{pmclbcn}} \right)^{0.5}}{\left(P \cdot \left(\left(\frac{\text{Vno}}{1000} \right)^{1/3} + \left(\frac{\text{Vclbcn}}{1000} \right)^{1/3} \right)^3 \right)^{0.5}} \right)^2;$$

//Coeficiente de difusión de NO en mezcla gaseosa

$$\text{DIF11} = \left(\frac{1 - \text{xno}}{\left(\frac{\text{xar}}{\text{Dijno11ar}} + \frac{\text{xco2}}{\text{Dijno11co2}} + \frac{\text{xo2}}{\text{Dijno11o2}} + \frac{\text{xnh3}}{\text{Dijno11nh3}} + \frac{\text{xclbcn}}{\text{Dijno11clbcn}} \right)} \right) / 100^2; // \text{m}^2/\text{s};$$

$$\text{DIF12} = \left(\frac{1 - \text{xno}}{\left(\frac{\text{xar}}{\text{Dijno12ar}} + \frac{\text{xco2}}{\text{Dijno12co2}} + \frac{\text{xo2}}{\text{Dijno12o2}} + \frac{\text{xnh3}}{\text{Dijno12nh3}} + \frac{\text{xclbcn}}{\text{Dijno12clbcn}} \right)} \right) / 100^2; // \text{m}^2/\text{s};$$

$$\text{DIF13} = \left(\frac{1 - \text{xno}}{\left(\frac{\text{xar}}{\text{Dijno13ar}} + \frac{\text{xco2}}{\text{Dijno13co2}} + \frac{\text{xo2}}{\text{Dijno13o2}} + \frac{\text{xnh3}}{\text{Dijno13nh3}} + \frac{\text{xclbcn}}{\text{Dijno13clbcn}} \right)} \right) / 100^2; // \text{m}^2/\text{s};$$

$$\text{DIF1exp} = \left(\frac{1 - \text{xno}}{\left(\frac{\text{xar}}{\text{Dijno1expar}} + \frac{\text{xco2}}{\text{Dijno1expc2}} + \frac{\text{xo2}}{\text{Dijno1expo2}} + \frac{\text{xnh3}}{\text{Dijno1expnh3}} + \frac{\text{xclbcn}}{\text{Dijno1expclbcn}} \right)} \right) / 100^2; // \text{m}^2/\text{s};$$

DIF1=DIF11; // Coeficiente de difusión de NO en mezcla gaseosa a T1, m2/s

DIF2=DIF12; // Coeficiente de difusión de NO en mezcla gaseosa a T2, m2/s

DIF3=DIF13; // Coeficiente de difusión de NO en mezcla gaseosa a T3, m2/s

$$Q = Q_n / 1000 * 60; // \text{m}^3/\text{h}$$

$$Q1 = Q * (T1) / 273; // \text{Caudal volumétrico a T1, m}^3/\text{h}$$

$$Q2 = Q * (T2) / 273; // \text{Caudal volumétrico a T2, m}^3/\text{h}$$

$$Q3 = Q * (T3) / 273; // \text{Caudal volumétrico a T3, m}^3/\text{h}$$

$$D2 = D / 1000; // \text{Diámetro de lecho, m}$$

$$\text{dp2} = \text{dp} / 1000; // \text{Diámetro de partícula m}$$

$$u1 = Q1 * 4 * (\pi * (D2^2) * 3600)^{-1}; // \text{Velocidad media del gas a T1, m/s}$$

$$u2 = Q2 * 4 * (\pi * (D2^2) * 3600)^{-1}; // \text{Velocidad media del gas a T2, m/s}$$

$$u3 = Q3 * 4 * (\pi * (D2^2) * 3600)^{-1}; // \text{Velocidad media del gas a T3, m/s}$$

$$\text{eps} = 1 - (\text{dents_lecho} / \text{dents_ap}); // \text{Porosidad de lecho}$$

$$\text{Tohantze} = 1 * (\text{eps}^{-0.5}); // \text{Tortuosidad}$$

$$V = Q_n * 1000 * 60 / \text{tau}; // \text{Volumen de lecho, ml}$$

$$V = V / 1000000; // \text{Volumen de lecho, m}^3$$

$$L = 4 * (\pi * D2^2)^{-1} * V; // \text{Longitud de lecho, m}$$

$$d1 = \text{DIF1} * (\text{Tohantze}^{-1});$$

```
d2=DIF2*(Tohantze^-1);
d3=DIF3*(Tohantze^-1);
f1=0.5*u1*dp2 ;
f2=0.5*u2*dp2 ;
f3=0.5*u3*dp2 ;

xx=length(dp);
yy=length(D);

for i=1:yy;
    for j=1:xx;
        z1(i,j)=L(i)/dp2(j);
        z2(i,j)=L(i)/dp2(j);
        z3(i,j)=L(i)/dp2(j);
        DD1(i,j)=(d1+f1(i,j))*eps; //Coeficiente de difusión axial a T1
        DD2(i,j)=(d2+f2(i,j))*eps; //Coeficiente de difusión axial a T2
        DD3(i,j)=(d3+f3(i,j))*eps; //Coeficiente de difusión axial a T3

    end;
end

BO1=(f1/0.5)/DD1; //Número adimensional de Bodenstein a T1
BO2=(f2/0.5)/DD2; //Número adimensional de Bodenstein a T2
BO3=(f3/0.5)/DD3; //Número adimensional de Bodenstein a T3

limitea1=(a*log(1/(1-Xa)))/BO1; //Condición limite de difusión axial a T1
limitea2=(a*log(1/(1-Xa)))/BO2; //Condición limite de difusión axial a T2
limitea3=(a*log(1/(1-Xa)))/BO3; //Condición limite de difusión axial a T3
                                //Condición axial

for i=1:yy ;
    for j=1:xx;
        if z1(i,j)>limitea1(i,j) then;
            z1(i,j)=1;
        else;
            z1(i,j)=200;
        end;
    end;
end;
for i=1:yy ;
    for j=1:xx;
        if z2(i,j)>limitea2(i,j) then;
            z2(i,j)=600;
        else;
            z2(i,j)=600;
        end;
    end;
end;
```



```

    z2(i,j)=0;
  end;
end;
end;
for i=1:yy ;
  for j=1:xx;
    if z3(i,j)>limitea3(i,j) then;
      z3(i,j)=1000;
    else;
      z3(i,j)=0;
    end;
  end;
end;
contour(D,dp,z1,1)
contour(D,dp,z2,1)
contour(D,dp,z3,1)

```

//Condición radial

```

for i=1:yy;
  for j=1:xx;
    g(i,j)=D(i)/dp(j);
  end;
end
for i=1:yy ;
  for j=1:xx;
    if g(i,j)>15 then;
      g(i,j)=1;
    else;
      g(i,j)=0;
    end;
  end;
end;
contour(D,dp,g,1)

```

//PÉRDIDA DE CARGA

```

bisko1=273.2*10^-7//Viscosidad de argón a T1, kg/ms
bisko2=378.9*10^-7//Viscosidad de argón a T2, kg/ms
bisko3=467.6*10^-7//Viscosidad de argón a T3, kg/ms

```

```

PM=xar*pmar+xco2*pmco2+xclbcn*pmclbcn+xo2*pmo2+xnh3*pmnh3+xno*pmno;//
Peso molecular de mezcla

```

```

dents1=P*PM/(0.082)/T1//Densidad de mezcla a T1, kg/ms

```

```
dents2=P*PM/(0.082)/T2//Densidad de mezcla a T2, kg/ms
dents3=P*PM/(0.082)/T3//Densidad de mezcla a T3, kg/ms
for i=1:yy;
    for j=1:xx;
AP1(i,j)=1.75*dents1*(u1(i)^2)*(1-eps)*((dp2(j)*(eps^3))^-
1)+150*bisko1*u1(i)*((1-eps)^2)*((dp2(j)^2)*(eps^3))^-1;
AP2(i,j)=1.75*dents2*(u2(i)^2)*(1-eps)*(dp2(j)*(eps^3))^-1+150*bisko2*u2(i)*((1-
eps)^2)*((dp2(j)^2)*(eps^3))^-1;
AP3(i,j)=1.75*dents3*(u3(i)^2)*(1-eps)*(dp2(j)*(eps^3))^-1+150*bisko3*u3(i)*((1-
eps)^2)*((dp2(j)^2)*(eps^3))^-1;

ehuneko1(i,j)=(AP1(i,j)*L(i)/(P*101325))*100;
ehuneko2(i,j)=(AP2(i,j)*L(i)/(P*101325))*100;
ehuneko3(i,j)=(AP3(i,j)*L(i)/(P*101325))*100;
    end;
end;

for i=1:yy ;
    for j=1:xx;
        if ehuneko1(i,j)>5 then;
            ehuneko1(i,j)=0;
        else;
            ehuneko1(i,j)=200;
        end;
    end;
end;

for i=1:yy ;
    for j=1:xx;
        if ehuneko2(i,j)>5 then;
            ehuneko2(i,j)=0;
        else;
            ehuneko2(i,j)=600;
        end;
    end;
end;

for i=1:yy ;
    for j=1:xx;
        if ehuneko3(i,j)>5 then;
            ehuneko3(i,j)=0;
        else;
            ehuneko3(i,j)=1000;
        end;
    end;
end;
end;
```

```

contour(D,dp,ehuneko1,1)
contour(D,dp,ehuneko2,1)
contour(D,dp,ehuneko3,1)

```

//CRITERIO Mars DIFUSIÓN EXTERNA

```

FAO_NO=xno*Q/22.4/3600*1000;//Flujo molar de NO, mol/s
W=V.*dents_lecho*1000000;//Masa de catalizador, g
C_no1=FAO_NO/Q1*3600;//Concentración de NO a T1, mol/m3
C_no2=FAO_NO/Q2*3600;// Concentración de NO a T2, mol/m3
C_no3=FAO_NO/Q3*3600;// Concentración de NO a T3, mol/m3

ra_max=FAO_NO/W;//Velocidad de reacción máxima, mol/sg

Sc1=bisko1/dents1/DIF1;//Número adimensional de Schmidt a T1
Sc2=bisko2/dents2/DIF2;//Número adimensional de Schmidt a T2
Sc3=bisko3/dents3/DIF3;//Número adimensional de Schmidt a T3

for i=1:yy;
    for j=1:xx;
        Re1(i,j)=(u1(i)*dp2(j))*dents1/bisko1;//Número adimensional de Reynolds a T1
        Re2(i,j)=(u2(i)*dp2(j))*dents2/bisko2;//Número adimensional de Reynolds a T2
        Re3(i,j)=(u3(i)*dp2(j))*dents3/bisko3;//Número adimensional de Reynolds a T3
        Sh1(i,j)=2+0.6*Re1(i,j)^(1/2)*Sc1^(1/3);//Número adimensional de Sherwood a T1
        Sh2(i,j)=2+0.6*Re2(i,j)^(1/2)*Sc2^(1/3);//Número adimensional de Sherwood a T2
        Sh3(i,j)=2+0.6*Re3(i,j)^(1/2)*Sc3^(1/3);//Número adimensional de Sherwood a T3
        kc1(i,j)=Sh1(i,j)*DIF1/dp2(j);//Constante de transferencia de materia a T1,/m/s
        kc2(i,j)=Sh2(i,j)*DIF2/dp2(j);//Constante de transferencia de materia a T1,/m/s
        kc3(i,j)=Sh3(i,j)*DIF3/dp2(j);//Constante de transferencia de materia a T1,/m/s
    end;
end;
r=dp2/2

for i=1:yy;
    for j=1:xx;
        Mears1(i,j)=r(j)*dents_lecho*n./kc1(i,j)/C_no1*1000000;//Coeficiente de Mears aT1
        Mears2(i,j)=r(j)*dents_lecho*n./kc2(i,j)/C_no2*1000000;//Coeficiente de Mears a T2
        Mears3(i,j)=r(j)*dents_lecho*n./kc3(i,j)/C_no3*1000000;// Coeficiente de Mears aT3
    end;
end;

for i=1:yy;
    for j=1:xx;
        C_Mears1(i,j)=Mears1(i,j)*ra_max;//Criterio de Mears aT1
    end;
end;

```

```
C_Mears2(i,j)=Mears2(i,j)*ra_max; //Criterio de Mears aT2
C_Mears3(i,j)=Mears3(i,j)*ra_max; //Criterio de Mears aT3
end;
end;

for i=1:yy ;
for j=1:xx;
if C_Mears1(i,j)>0.15 then;
C_Mears1(i,j)=0;
else;
C_Mears1(i,j)=200;
end;
end;
end;
for i=1:yy ;
for j=1:xx;
if C_Mears2(i,j)>0.15 then;
C_Mears2(i,j)=0;
else;
C_Mears2(i,j)=600;
end;
end;
end;
for i=1:yy ;
for j=1:xx;
if C_Mears3(i,j)>0.15 then;
C_Mears3(i,j)=0;
else;
C_Mears3(i,j)=1000;
end;
end;
end;
contour(D,dp,C_Mears1,1)
contour(D,dp,C_Mears2,1)
contour(D,dp,C_Mears3,1)

//CRITERIO Weisz-Prate DIFUSION INTERNA

DK1=(48.50*dporo*(T1/pmno)^0.5); //Difusividad de Knudsen a T1, m2/s
DK2=(48.50*dporo*(T2/pmno)^0.5); //Difusividad de Knudsen a T2, m2/s
DK3=(48.50*dporo*(T3/pmno)^0.5); //Difusividad de Knudsen a T3, m2/s

dents_real=1/(1/dents_ap+Vp); //Densidad aparente del catalizador, g/cm3
porosidadparticula=dents_real*Vp; //Porosidad del catalizador
```

```
tuortuosidad=1/(porosidadparticula); //Tortuosidad del catalizador, g/cm3
epspszatiTp=porosidadparticula/tuortuosidad;
```

```
DKeff1=epspszatiTp*DK1; //Difusividad de Knudsen efectiva a T1, m2/s
DKeff2=epspszatiTp*DK2; //Difusividad de Knudsen efectiva a T2, m2/s
DKeff3=epspszatiTp*DK3; //Difusividad de Knudsen efectiva a T3, m2/s
```

```
DABeff1=epspszatiTp*DIF1; //Coeficiente de difusión de mezcla efectivo a T1, m2/s
DABeff2=epspszatiTp*DIF2; //Coeficiente de difusión de mezcla efectivo a T1, m2/s
DABeff3=epspszatiTp*DIF3; //Coeficiente de difusión de mezcla efectivo a T1, m2/s
```

```
for i=1:yy;
    for j=1:xx;
        Deff1(i,j)=(1/(((DABeff1)^(-1))+((DKeff1)^(-1)))); //Coeficiente de difusión efectivo
        a T1, m2/s
        Deff2(i,j)=(1/(((DABeff2)^(-1))+((DKeff2)^(-1)))); //Coeficiente de difusión efectivo
        a T2, m2/s
        Deff3(i,j)=(1/(((DABeff3)^(-1))+((DKeff3)^(-1)))); //Coeficiente de difusión efectivo
        a T3, m2/s
    end;
end;
```

```
//Corrección de valor estimado con valor experimental obtenido
```

```
error=10
for i=1:yy;
    for j=1:xx;
        Deff1(i,j)= Deff1(i,j) *error;
        Deff2(i,j)= Deff2(i,j) *error;
        Deff3(i,j)= Deff3(i,j) *error;
    end;
end;
```

```
for i=1:yy;
    for j=1:xx;
        Weisz_Prater1(i,j)=(r(j)^2)*dents_real/Deff1(i,j)/C_no1*1000000; //Coeficiente de
        Weisz Prater1 aT1
        Weisz_Prater2(i,j)=(r(j)^2)*dents_real/Deff2(i,j)/C_no2*1000000; //Coeficiente de
        Weisz Prater1 aT2
        Weisz_Prater3(i,j)=(r(j)^2)*dents_real/Deff3(i,j)/C_no3*1000000; //Coeficiente de
        Weisz Prater1 aT3
    end;
end;
```

```
C_Weisz_Prater1=Weisz_Prater1*ra_max; //Criterio de Weisz Prater1 aT1
```

```
C_Weisz_Prater2=Weisz_Prater2*ra_max; // Criterio de Weisz_Prater1 aT2  
C_Weisz_Prater3=Weisz_Prater3*ra_max; // Criterio de Weisz_Prater1 aT3
```

```
for i=1:yy;  
  for j=1:xx;  
    if C_Weisz_Prater1(i,j)>1 then;  
      C_Weisz_Prater1(i,j)=0;  
    else;  
      C_Weisz_Prater1(i,j)=200;  
    end;  
  end;  
end;
```

```
for i=1:yy ;  
  for j=1:xx;  
    if C_Weisz_Prater2(i,j)>1 then;  
      C_Weisz_Prater2(i,j)=0;  
    else;  
      C_Weisz_Prater2(i,j)=600;  
    end;  
  end;  
end;
```

```
for i=1:yy ;  
  for j=1:xx;  
    if C_Weisz_Prater3(i,j)>1 then;  
      C_Weisz_Prater3(i,j)=0  
    else;  
      C_Weisz_Prater3(i,j)=1000;  
    end;  
  end;  
end;
```

```
contour(D,dp,C_Weisz_Prater1,1)  
contour(D,dp,C_Weisz_Prater2,1)  
contour(D,dp,C_Weisz_Prater3,1)
```

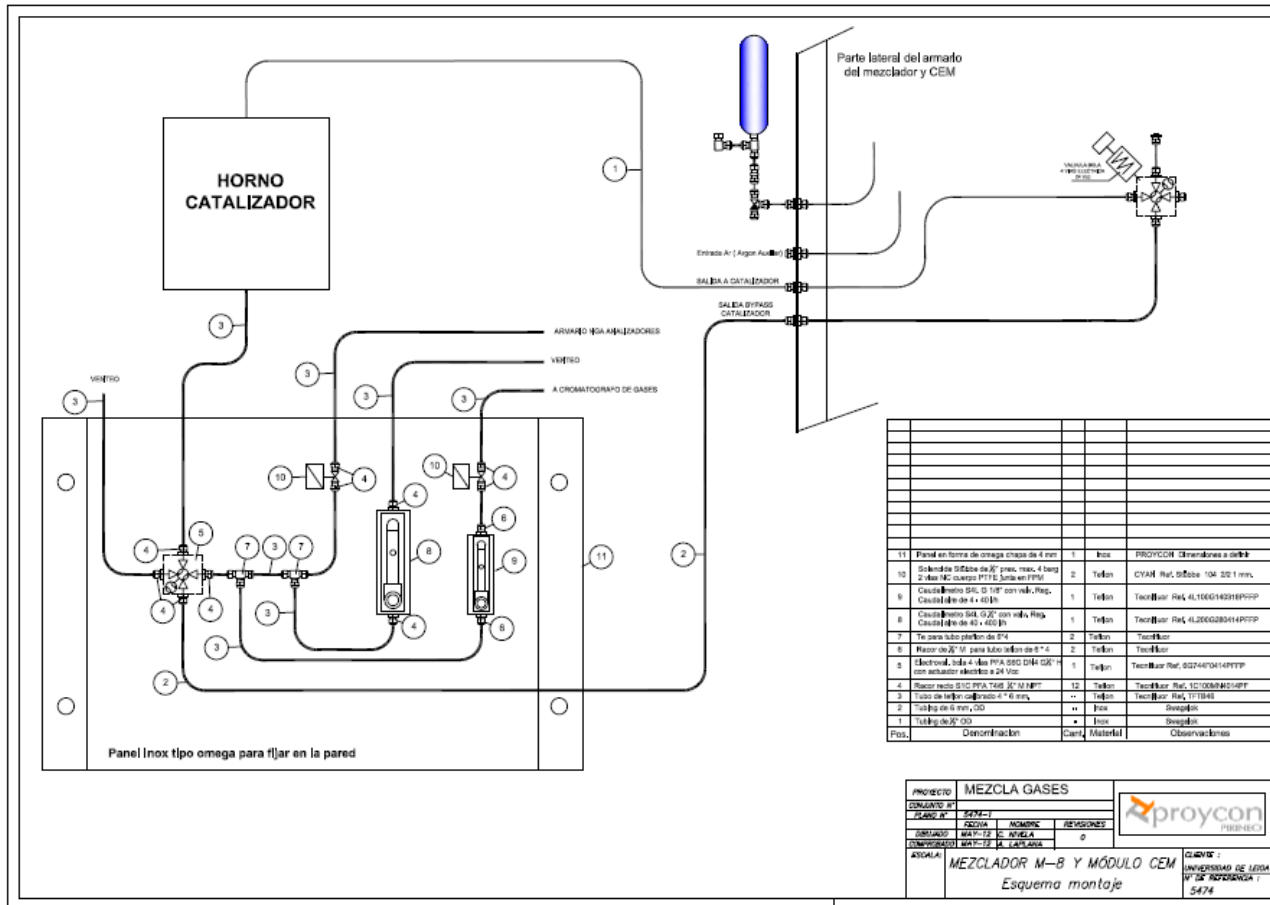



Figura A.2: Plano de distribución de gas a los sucesivos analizadores.

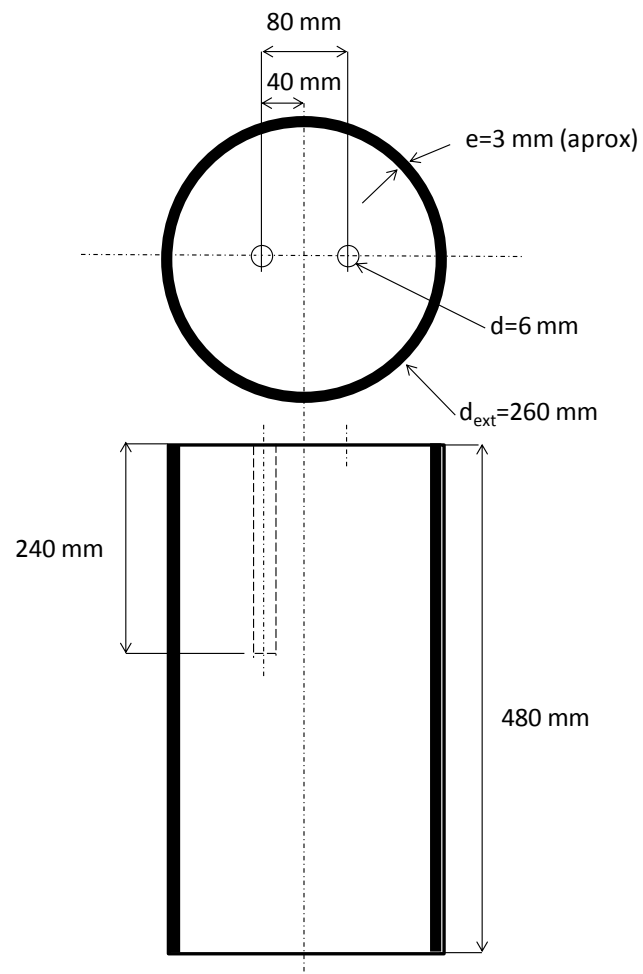


Figura A.3: Plano depósito de acero inoxidable.

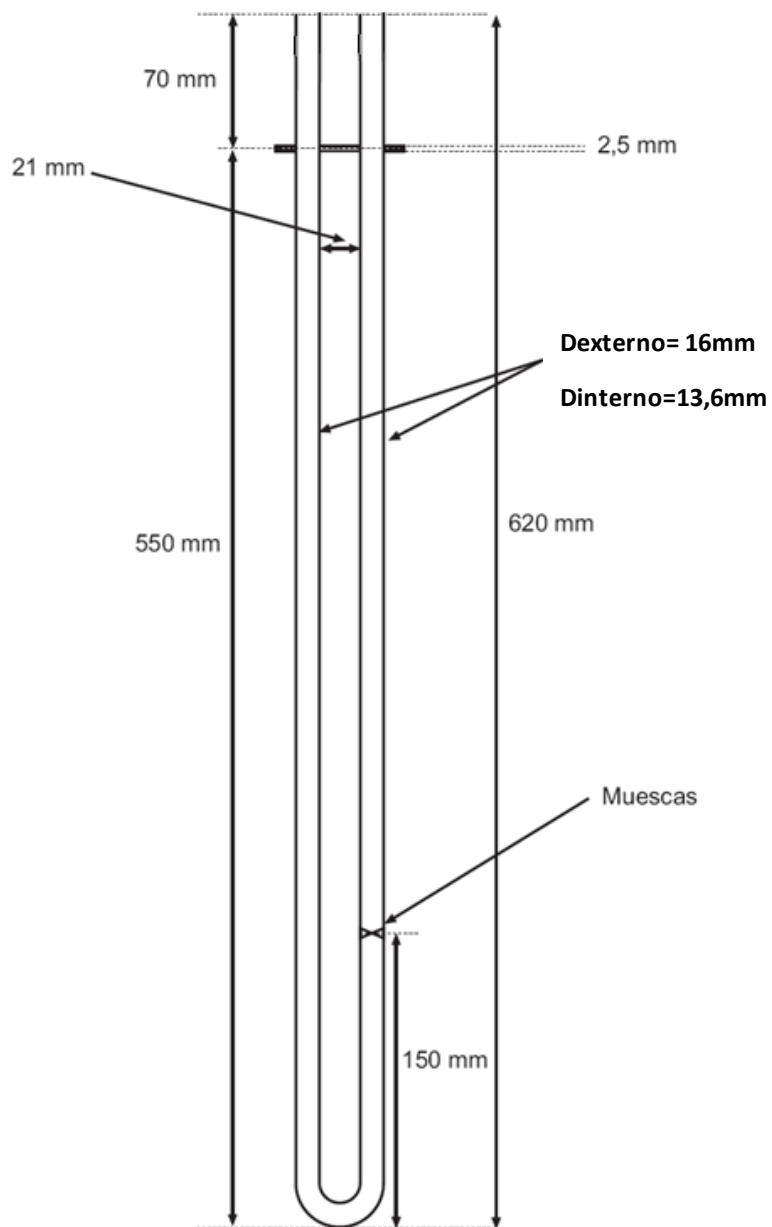


Figura A.4: Plano del reactor.

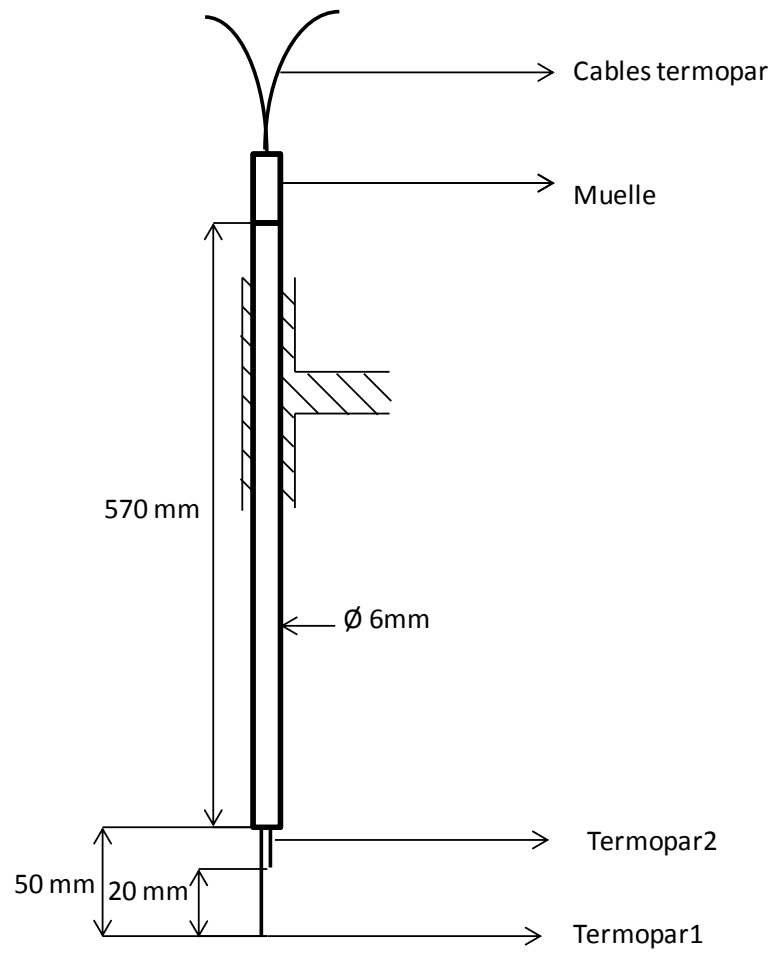


Figura A.5: Plano del termopar.

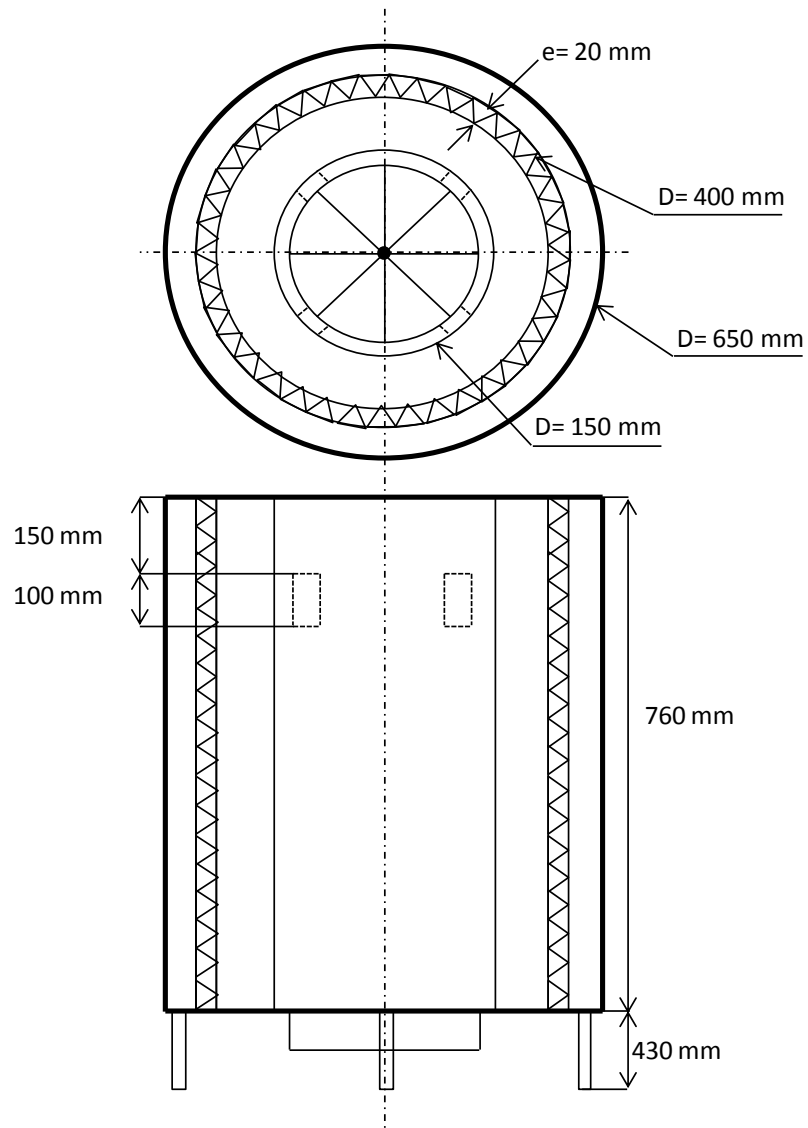


Figura A.6: Plano del horno