



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Dopaje de catalizadores basados en Mn y Ce para la depuración simultánea de NO_x y PCDD/Fs en plantas de RSU

Autora:

Natalia Trueba López

Directores:

María Pilar González Marcos

Asier Aranzabal Maiztegi

© 2019, Natalia Trueba López: CC BY

Leioa, 22 de Julio de 2019

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE NO _x	1
1.2.- TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA OXIDACIÓN DE PCDD/Fs	2
1.3.- TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO _x Y PCDD/Fs.....	3
1.4.- MnO _x -CeO ₂ COMO CATALIZADOR ALTERNATIVO PARA EL PROCESO dDiNO _x	5
2.- OBJETIVOS	7
3.- MATERIALES Y MÉTODOS	8
3.1.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	8
3.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	8
3.2.1.- Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).....	8
3.2.2.- Fisisorción o Adsorción Física de N ₂	9
3.2.3.- Difracción de Rayos X (DRX).....	10
3.2.4.- Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR)	11
3.2.5.- Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD).....	11
3.3.- SISTEMA EXPERIMENTAL.....	12
3.3.1.- Sistema de alimentación	12
3.3.2.- Sistema de reacción.....	13
3.3.3.- Sistema de análisis	14
3.3.3.1.- Medición de compuestos orgánicos clorados	14
3.3.3.2.- Medición de compuestos inorgánicos no clorados	15
3.4.- PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN	15
4.- RESULTADOS.....	17
4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	17
4.1.1.- Composición química	17
4.1.2.- Propiedades texturales	17
4.1.3.- Cristalinidad.....	19
4.1.4.- Reducibilidad	21
4.1.5.- Propiedades ácidas	24

4.2.- ACTIVIDAD CATALÍTICA	27
4.2.1.- Evaluación del catalizador $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ y sus dopantes para la eliminación simultánea de NO y o-DCB	27
4.2.2.- Identificación de reacciones secundarias	31
4.2.2.1.- Cuantificación de subproductos procedentes de la SCR	31
4.2.2.2.- Cuantificación de subproductos procedentes de la oxidación	34
5.- CONCLUSIONES	38
6.- NOMENCLATURA	39
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	41

1.- INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la mayoría de los países industrializados con densidades de población elevadas, han empleado la incineración como procedimiento alternativo para el tratamiento de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU). Teniendo en cuenta la evolución en los procedimientos de gestión, la sociedad ha experimentado un gran avance para adaptarse a los principios del desarrollo sostenible. De este modo, a través de la Directiva 91/156/CE (eurlex.europa), se establece la obligación para los miembros de la Unión Europea de fomentar el desarrollo de tecnologías limpias, la valorización de los residuos mediante políticas de reutilización y reciclado, así como la utilización de los residuos como fuente de energía.

La incineración permite reducir en gran medida el peso y el volumen de los residuos a tratar disminuyendo su peligrosidad. Además, uno de los principales motivos que ha hecho evolucionar los sistemas de incineración es el alcance hacia mayores rendimientos en la combustión y el aprovechamiento del poder calorífico del residuo para producir energía útil o aprovechable (energía eléctrica o térmica), consiguiendo de las plantas de RSU una mayor autosuficiencia.

Desde el punto de vista medioambiental, la incineración es objeto de críticas debido a que generan sustancias con alto poder contaminante. Los gases emitidos por una incineradora de RSU están compuestos por agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2). Además, también contienen metales pesados, cenizas y gases contaminantes, como óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos, gases ácidos (SO_2 , HF, HCl) y compuestos orgánicos volátiles (COV) como las dioxinas (PCDD) y los furanos (PCDF) (Buekens, 1998; Kang, 2007). Estas sustancias, peligrosas y perjudiciales para el medio ambiente, pueden causar lluvia ácida, destrucción de la capa de ozono y otros problemas nocivos para el medio ambiente y la salud humana (Dvořák, 2010).

La línea de depuración de gases es la parte más importante de las plantas de RSU desde el punto de vista medioambiental. En este sentido, la Directiva 2000/76/CE recoge los valores límite de emisión de contaminantes sobre incineración de residuos. La aplicación de esta Directiva, en comparación con las anteriores, reduce considerablemente los límites de emisiones. Por lo tanto, es necesario buscar procesos alternativos a los utilizados tradicionalmente, que permitan la eliminación de contaminantes de una forma más eficiente.

Para cumplir con los límites legales, y de esta forma verter la mínima cantidad de especies contaminantes, en la actualidad, muchos trabajos están centrando su atención en la eliminación de NO_x y PCDD/Fs. Es por ello que, en este trabajo se estudia la eliminación de compuestos con alta peligrosidad, como son los óxidos de nitrógeno y las PCDD/Fs mediante la utilización de tecnología catalítica.

1.1.- TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE NO_x

Los principales óxidos de nitrógeno emitidos durante la combustión son el óxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O). Las dos fuentes principales de nitrógeno para formar los NO_x durante la combustión son el nitrógeno atmosférico y el contenido en los residuos. Sin embargo, el horno de la incineradora no alcanza temperatura suficiente como para que se produzca la oxidación del nitrógeno atmosférico, por lo que la mayoría de los NO_x formados están asociados al nitrógeno de los residuos (Roy, 2009).

Los NO_x son uno de los principales contaminantes atmosféricos, ya que contribuyen a numerosos problemas ambientales y, además, resultan perjudiciales para la salud humana. Se consideran precursores del ozono a nivel del suelo y pueden provocar la formación de smog fotoquímico cuando son expuestos a la luz solar. Además, los NO_x junto con el SO_2 son los principales contribuyentes a la lluvia ácida. Por otro lado, la inhalación de elevadas concentraciones durante largos periodos de tiempo puede afectar al sistema inmune e incluso al pulmón (Skalska, 2010).

Tradicionalmente, en la mayoría de las incineradoras de RSU la reducción de los NO_x se ha llevado a cabo mediante Reducción No Catalítica Selectiva. Esta tecnología consiste en reducir los NO_x en la caldera de combustión inyectando urea o amoníaco. Sin embargo, debido a la baja homogeneidad alcanzada en la caldera de combustión, las conversiones obtenidas son menores del 50% (Van Caneghem, 2016). Este hecho, sumado al endurecimiento de la normativa que fija el límite de emisión diario de NO_x a $200 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ (Directiva 2008/98/CE), hace que se considere oportuno incorporar la tecnología catalítica denominada Reducción Catalítica Selectiva (SCR) para reducir los NO_x de forma más eficiente, consiguiendo conversiones más elevadas a menores temperaturas.

La reacción SCR de NO_x con NH_3 consiste en que el NO reacciona con NH_3 , en medio oxidante, sobre la superficie de un catalizador, dando lugar a N_2 y H_2O :



El catalizador empleado en fuentes fijas, y por consiguiente utilizado también en las incineradoras de RSU, es de óxido de vanadio (VO_x) soportado sobre óxido de titanio (TiO_2) y promovido por óxido de wolframio (WO_x) u óxido de molibdeno (MoO_x). El VO_x se utiliza como centro activo debido a la gran variedad estructural y a sus posibles estados de oxidación (Wachs y cols., 2010), mientras que el TiO_2 se utiliza como soporte para formar estructuras altamente dispersas y muy activas (Busca y cols., 1998).

1.2.- TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA OXIDACIÓN DE PCDD/Fs

Las dioxinas (PCDDs), cuyo nombre genérico es policlorodibenceno-p-dioxinas, están formadas por un núcleo básico de dos anillos de benceno unidos por dos átomos de oxígeno, en los cuales puede haber como sustituyentes de uno a ocho átomos de cloro (Figura 1A). Por otro lado, los furanos (PCDFs), cuyo nombre genérico es policlorodibenzofuranos, presentan la misma estructura, aunque los anillos de benceno están unidos por un oxígeno y un enlace carbono-carbono (Figura 1B). Ambas especies presentan alta toxicidad incluso en concentraciones muy bajas, y su formación en las incineradoras depende de la presencia de plásticos.

La exposición a largo plazo a dioxinas y furanos se ha relacionado con algunos tipos de cánceres, así como con diabetes, afecciones de la piel, enfermedades cardiovasculares, efectos severos en el desarrollo neurológico y sistema inmunológico (McKay, 2002). Además, una vez liberadas a la atmósfera, se caracterizan por ser partículas de muy pequeño tamaño, las cuales tienen la facilidad de depositarse sobre el suelo y la vegetación, degradándose tan lentamente que incluso pueden persistir durante muchos años en el ambiente.

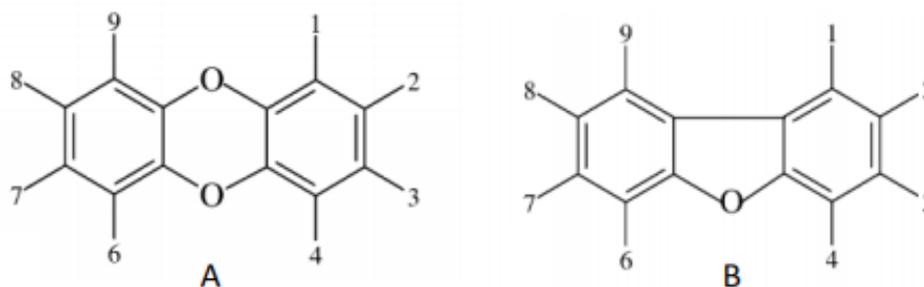
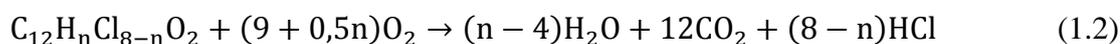


Figura 1. Estructuras genéricas de A) PCDDs y B) PCDFs

Para reducir las emisiones de PCDD/Fs existen diversos métodos, pero son cuatro los que se utilizan comúnmente en la eliminación de estas especies de las corrientes de gas: la adición de inhibidores, la descomposición a alta temperatura, los filtros de carbón activado para adsorber PCDD/Fs y la descomposición con catalizadores (Wang y cols., 2007). Sin embargo, el método utilizado por excelencia en las incineradoras de RSU es la adsorción, siendo el carbón activo (CA) el adsorbente más empleado. Esta tecnología no destruye el contaminante, sino que lo transporta del medio gaseoso al adsorbente. Además, presenta la desventaja de generar un sólido adicional que necesariamente debe controlarse.

La técnica catalítica más apropiada para la destrucción de PCDD/Fs es la Oxidación Catalítica Total (CTO). Existen varios trabajos que han demostrado que la concentración de PCDD/Fs disminuye a la salida del reactor catalítico para la reacción SCR (Wang y cols., 2007). Dado que el catalizador comercial ($\text{VO}_x/\text{WO}_x/\text{TiO}_2$) es un catalizador de oxidación, presenta buenas propiedades para que tenga lugar la oxidación de PCDD/Fs a H_2O , CO_2 y cloruro de hidrógeno (HCl), mediante la siguiente reacción (Goemans y cols., 2004):



En la búsqueda de tecnologías catalíticas más eficientes y selectivas, el grupo Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), en el cual se ha realizado el presente trabajo, propone la eliminación de NO_x y PCDD/Fs simultáneamente mediante técnicas catalíticas, con el objetivo de demostrar su viabilidad y posible uso a nivel industrial.

1.3.- TECNOLOGÍA CATALÍTICA PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x Y PCDD/Fs

La eliminación simultánea de NO_x y PCDD/Fs empleando catalizadores basados en VO_x/TiO_2 y en un único reactor catalítico se denomina proceso dDi NO_x . Mediante este proceso se lleva a cabo de forma conjunta y en las mismas condiciones de operación la reducción de NO con NH_3 (Ec. 1.1) y la oxidación de PCDD/Fs (Ec. 1.2).

En la actualidad, existen muy pocos trabajos a nivel de laboratorio centrados en la eliminación simultánea de NO_x y PCDD/Fs (Finocchio y cols., 2011; Gallastegi Villa, 2016). Es por ello que esta línea de investigación se sitúa en sus etapas iniciales, y el escaso número de investigaciones sobre la utilización de esta tecnología catalítica se debe principalmente a la complejidad del proceso, ya que se tienen que dar reacciones de distinta naturaleza sobre el mismo catalizador. De ahí que la mayoría de las investigaciones estén centradas en analizar la oxidación de hidrocarburos clorados de forma independiente, mediante la utilización de catalizadores activos para SCR (Bertinchamps y cols., 2007; Debecker y cols., 2007).

Para llevar a cabo el proceso $d\text{DiNO}_x$ en plantas de RSU de manera eficiente, el reactor catalítico se puede situar en diferentes posiciones de la línea de depuración de gases. Esto permite obtener variaciones en las temperaturas de trabajo, así como de los costes operacionales. En investigaciones anteriores se ha comprobado que la configuración tail-end, cuyo diagrama se muestra en la Figura 2, es la más apropiada para reducir la formación de PCDD/Fs (McKay, 2002), situando la unidad catalítica al final de la línea de depuración de gases. Sin embargo, esta configuración considera necesaria la incorporación de un intercambiador previo al reactor, con el objetivo de alcanzar la temperatura catalítica necesaria. En este sentido, con el catalizador comercial, el gas necesita ser recalentado desde aproximadamente 180°C hasta la temperatura de trabajo, lo cual incrementa significativamente los costes de operación. A su favor, con la configuración tail-end se evita el envenenamiento del catalizador, motivo principal por el cual esta disposición es la más empleada (Forzatti y cols, 2012; Gallastegi Villa, 2016).

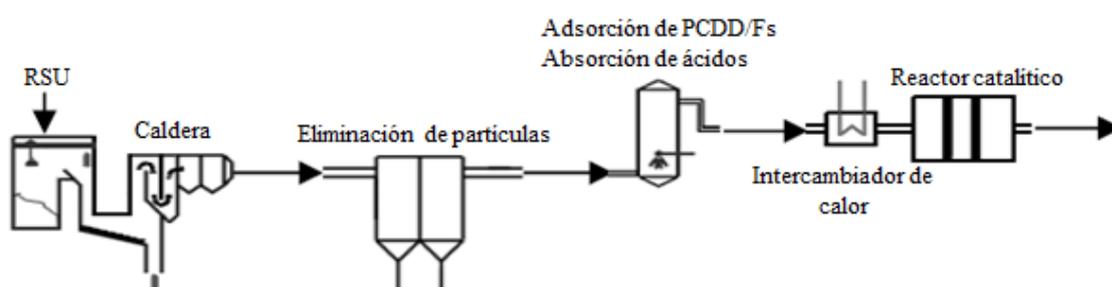


Figura 2. Configuración tail-end para la depuración de gases en el proceso $d\text{DiNO}_x$.

Tras varios estudios realizados con el catalizador VO_x/TiO_2 en el proceso $d\text{DiNO}_x$, Gallastegi-Villa (2016) demostró que la eliminación de NO y PCDD/Fs conjunta en un reactor catalítico sí es posible. Con este catalizador, en torno a $250\text{-}350^\circ\text{C}$, se obtienen conversiones superiores al 60% de ambos contaminantes y, además, apenas se generan subproductos de reacción. No obstante, aunque se confirma su posible uso en este proceso, también se presentan varios inconvenientes a tener en cuenta. En primer lugar, es necesario remarcar que la conversión máxima de las dos reacciones no se obtiene en el mismo intervalo de temperaturas. La reducción de NO tiene lugar a menor temperatura que la oxidación de PCDD/Fs, y a temperaturas elevadas ($>350^\circ\text{C}$) donde se obtiene alta eficiencia en la eliminación de PCDD/Fs, la conversión de NO disminuye debido a la aparición de otras reacciones paralelas como la oxidación de NH_3 (Goemans y cols., 2004; Jones y Ross, 1997).

Por otro lado, la utilización de TiO_2 como soporte resulta bastante limitada por el hecho de poseer baja resistencia a la sinterización y poca superficie específica. Además, la necesidad de calentar el gas de combustión (180°C) a la temperatura de funcionamiento del catalizador SCR ($260\text{-}425^\circ\text{C}$), requiere de un catalizador más activo que permita trabajar a temperaturas más bajas y reducir así los costes de operación.

La generación de subproductos en el proceso $d\text{DiNO}_x$ es un tema a tratar que requiere de especial atención. La formación de N_2 tras la reducción de NO está favorecida en un intervalo de baja/media temperatura ($150\text{-}300^\circ\text{C}$) en presencia del catalizador comercial. A altas temperaturas la formación de NO_2 y N_2O se ve favorecida, además del NO procedente de la oxidación de NH_3 , lo cual resulta perjudicial para el proceso y por lo tanto, se debe evitar. Los subproductos más peligrosos que pueden formarse durante la oxidación de PCDD/Fs son los COV. Además, Albonetti y cols. (2008) y otros autores detectaron la formación de anhídrido

dicloromaleico (ADM), anhídrido maleico y maleato de dimetilo durante la oxidación de PCDD/Fs. Éstos son los principales inconvenientes que pueden impedir que el proceso dDiNO_x sobre el catalizador VO_x/TiO₂ se implemente en la industria.

Para hacer del dDiNO_x un proceso viable y eficaz, se proponen posibles estrategias a estudiar en un futuro, entre las que cabe destacar la utilización de catalizadores alternativos como pueden ser los basados en Mn y Ce por sus excelentes propiedades.

1.4.- MnO_x-CeO₂ COMO CATALIZADOR ALTERNATIVO PARA EL PROCESO dDiNO_x

En la búsqueda de catalizadores más activos, los más estudiados son los que utilizan Mn como fase activa. Estos catalizadores están ganando mucha atención en las reacciones SCR y oxidación de COV debido a sus excelentes propiedades redox y a su carácter altamente oxidante (Kapteijn, 1994). Partiendo de que el Mn es un elemento multivalente, puede formar diferentes variedades de óxidos estables, siendo el MnO₂ el que presenta la actividad más alta y el MnO la más baja. Esta actividad depende de la cantidad de oxígeno con la que el Mn se relacione. Sin embargo, aunque el Mn ofrezca la posibilidad de formar una gran variedad de óxidos, el Mn₂O₃ es el ideal para la reacción SCR, ya que su selectividad hacia la formación de nitrógeno durante este proceso es la más elevada (Tang, 2010).

Por otro lado, la adición de un segundo metal por formación de óxidos mixtos incrementa altamente la actividad catalítica del proceso. Entre los diferentes metales existentes, se concluye que el MnO_x-CeO₂ es el catalizador idóneo gracias a su alta movilidad de oxígeno. El cambio entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺ conduce a la formación de vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador, lo que conlleva un aumento en la oxidación de NO a NO₂ debido al oxígeno quimisorbido de la superficie (Gao y cols., 2017), lo que resulta favorable para el proceso de SCR.

Gallastegi-Villa (2016) demostró que la utilización del catalizador de óxido mixto MnO_x-CeO₂ era viable para el proceso dDiNO_x, como alternativa al catalizador VO_x/TiO₂. Con él, se lograron conversiones más altas que con el catalizador comercial, especialmente a bajas temperaturas. Este hecho resulta ventajoso para las aplicaciones industriales, ya que la reducción de temperatura es primordial en este proceso, disminuyendo así los costes.

Otro factor muy importante es la estructura del catalizador. Esta propiedad depende principalmente del método de preparación, por lo que es muy importante elegir el procedimiento adecuado para la síntesis del catalizador. En trabajos anteriores, se demostró que entre los diferentes métodos existentes para la preparación de catalizadores, los mejores son aquéllos capaces de generar catalizadores másicos, ya que éstos favorecen la interacción entre metales y, además, permiten obtener mayores conversiones durante el proceso (Cui y cols., 2013). En este sentido, el método de co-precipitación es el ideal para producir este tipo de catalizador, ya que permite generar catalizadores con alta carga metálica de Mn (85%), aportando de esta forma excelentes propiedades catalíticas al proceso, y obteniendo elevados rendimientos a menores temperaturas (Sánchez, 2019). A su vez, este método es el más efectivo para formar catalizadores con diferentes fases cristalinas dentro de su propia estructura (Yao y cols., 2017a).

Aunque los catalizadores MnO_x-CeO₂ se caractericen principalmente por poseer muy buenas propiedades a bajas temperaturas, también presentan algunas desventajas. Su principal inconveniente es el envenenamiento por H₂O o SO₂, que puede desactivar el catalizador

debido a la disminución de los centros activos disponibles. Este efecto implica una reducción de la conversión, ya que el agua adsorbida ocupa los centros activos que están disponibles para los reactivos (Qi, 2004).

Otro inconveniente a tener en cuenta es la formación de cantidades significativas de N_2O . Algunos investigadores consideran que la aparición de N_2O ocurre en la fase cristalina del MnO_x-CeO_2 debido a la presencia de oxígeno altamente reactivo (Kang, 2006; Park, 2002). Sin embargo, otros autores creen que la mayor parte del N_2O se debe a un aumento en la temperatura y al contenido de Mn (Kang y cols., 2007). En este sentido, varios estudios han demostrado que la adición de un tercer metal dopante puede mejorar enormemente la selectividad a N_2 (Liu y cols., 2016).

Por lo tanto, en el presente trabajo se propone la eliminación NO_x y PCDD/F en una única etapa catalítica a través de las reacciones SCR y CTO, mediante la realización de diferentes catalizadores MnO_x-CeO_2 con alta carga de Mn y dopados por un tercer metal: Cu, Co, Fe, Ni, Sr y Zr, los cuales aportan propiedades excelentes de oxidación. Para ello, se emplea el método de co-precipitación con una relación molar 80/10/10. De este modo, se avanza en esta línea de investigación buscando posibles alternativas que presenten viabilidad para el proceso dDi NO_x .

2.- OBJETIVOS

Desde el punto de vista medioambiental, la generación de gases con alto poder contaminante es uno de los principales problemas de las plantas de Residuos Sólidos Urbanos. Para alcanzar los límites de emisión marcados por las legislaciones medioambientales, se propone el estudio de nuevos procesos de depuración que permitan la eliminación de contaminantes de una forma más eficiente que los utilizados en la actualidad.

En este Trabajo Fin de Grado se propone la eliminación simultánea de NO_x y PCDD/Fs en una única etapa catalítica a través de la Reducción Catalítica Selectiva y la Oxidación Catalítica Total, respectivamente (Proceso dDi NO_x), como continuación de la investigación realizada en el grupo TQSA sobre la eliminación de ambos contaminantes en los gases de combustión de una incineradora de RSU. De acuerdo con esto, este proyecto tiene como principal objetivo estudiar la viabilidad del proceso dDi NO_x sobre el catalizador MnO_x - CeO_2 dopado con varios metales, con el fin de reducir los subproductos generados.

El cumplimiento del objetivo principal requiere del desarrollo de las siguientes tareas adicionales:

- Preparación de los catalizadores MnO_x - CeO_2 dopados por un tercer metal (Cu, Co, Fe, Ni, Sr y Zr) con una relación molar 80/10/10 y su caracterización para poder predecir y explicar las propiedades y el comportamiento de los catalizadores.
- Evaluación de la viabilidad de la reducción simultánea considerando la actividad de los catalizadores dopados con respecto al de Mn-Ce.
- Estudio de los posibles subproductos de reacción que pueden formarse durante el proceso dDi NO_x .

3.- MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En el presente trabajo se han realizado siete catalizadores, todos ellos preparados mediante el método de co-precipitación. Uno de ellos es el catalizador $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ con una relación molar de 85Mn-15Ce, y los restantes son los catalizadores $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ dopados por un tercer metal, cuya composición molar es de 80Mn10Ce-10Metal.

Para llevar a cabo la síntesis de cada catalizador, se prepara una disolución acuosa con las diferentes sales precursoras, calculando previamente las cantidades necesarias a diluir de cada sal. Las sales precursoras a utilizar en todos los catalizadores son: nitrato de manganeso(II) tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 98%) y nitrato de cerio(III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 99%), mientras que las sales precursoras de los metales dopantes son: nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 98%), nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Honeywell-Fluka 98%), nitrato de hierro(III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 98%), nitrato de níquel(II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 99,4%), nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich 99%) y nitrato de zirconio(II) hexahidratado ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 99%).

Posteriormente, se emplea carbonato de sodio (Na_2CO_3 1,2 M) como agente precipitante. Para ello, mediante agitación se añade muy lentamente la disolución de Na_2CO_3 a la disolución inicial, hasta que el pH medido esté comprendido entre 8,8-9,1. Tras 2 horas de maduración a temperatura ambiente, el precipitado se filtra sucesivamente con 6 litros de agua destilada, y la torta obtenida tras la filtración se seca en una estufa a 110°C durante 12 horas. Tras el secado, el sólido se calcina en una mufla con aire a 500°C durante 3 horas y con una rampa creciente de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, el catalizador calcinado en forma de polvo se empastilla y se tamiza a 0,3-0,5 mm para evitar controles difusionales durante los test de actividad catalítica.

3.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En este apartado se describe el fundamento teórico así como el protocolo de cada una de las técnicas de caracterización empleadas, a partir de las cuales se han determinado las propiedades físico-químicas de los catalizadores. Las técnicas realizadas son las siguientes:

- Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)
- Fisorción-Adsorción Física de N_2
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Reducción a Temperatura Programada con H_2 (TPR- H_2)
- Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD- NH_3)

3.2.1.- Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La técnica de espectroscopía de emisión atómica permite determinar el contenido de las fases metálicas presentes en una disolución. El equipo se encarga de nebulizar la muestra líquida y transportarla hasta el seno del plasma producido por inducción acoplada en un flujo de argón. Las altas temperaturas hacen que la muestra sea atomizada e ionizada, de forma que los iones formados en el plasma emiten radiación electromagnética con longitudes de onda características de cada elemento, lo que permite su identificación y cuantificación.

Esta técnica ha sido realizada en el servicio SGIKER de la Universidad del País Vasco. Los análisis se han llevado a cabo en un equipo ICP-AES Horiba Yobin Yvon Activa. Con el fin de preparar y adecuar las muestras para el ensayo, previamente, se pesan 0,015 g de catalizador y se introducen en vasijas de Teflón, en las cuales se añaden 12 ml de agua regia (una relación molar 1:3 de HNO_3/HCl) con el fin de disolver las muestras. Para facilitar el proceso de disgregación, las muestras se calientan hasta 140°C con una rampa creciente de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ en un microondas (CEM Mars Xtraction), en el cual se produce un aumento hasta 140°C con una rampa creciente de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Tras este proceso, una vez disuelto el sólido, el líquido restante de cada recipiente se enrasa con agua destilada en un matraz de volumen conocido.

3.2.2.- Fisisorción o Adsorción Física de N_2

Esta técnica de caracterización tiene como objetivo medir las propiedades texturales de los catalizadores, utilizando para ello la adsorción física de N_2 . El fenómeno de fisisorción tiene lugar cuando las moléculas del gas adsorbato empleado se adhieren sobre la superficie del sólido poroso (adsorbente). Este proceso resulta favorecido al disminuir la temperatura o al producirse un incremento en la presión, por lo que la temperatura de trabajo es la del nitrógeno líquido a -196°C .

La representación de la cantidad de N_2 adsorbida una vez alcanzado el equilibrio frente a la presión relativa recibe el nombre de isoterma. Como se observa en la Figura 3, existen seis tipos de isotermas y la forma de cada una de ellas está relacionada con la porosidad del sólido. De acuerdo con la IUPAC, la isoterma tipo I corresponde a sólidos microporosos. Las isotermas de tipo II y III son propias de sólidos macroporosos, mientras que las de tipo IV y V se producen en sólidos mesoporosos. En cambio, la isoterma tipo VI se corresponde con una superficie no porosa.

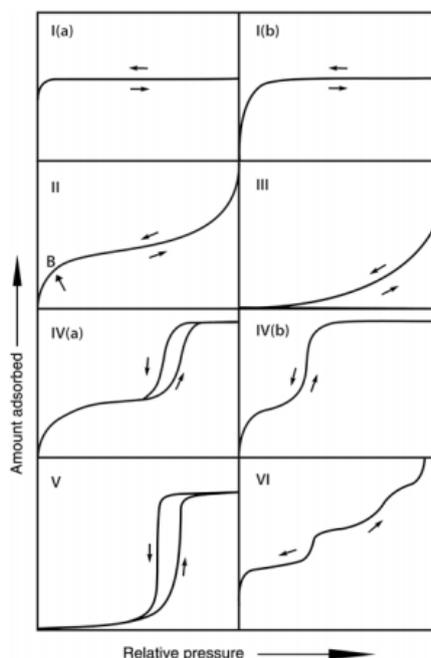


Figura 3. Clasificación de las isotermas según la IUPAC

Una vez finalizada la adsorción tiene lugar el fenómeno contrario, conocido como desorción. En este caso, la caída de presión es mayor que en el proceso de adsorción, lo que provoca que la isoterma de desorción quede por encima de la de adsorción, formando así un ciclo denominado histéresis (Thommes y cols., 2015).

Los ensayos de fisisorción se llevan a cabo en el equipo Tristar II de Micromeritics. El protocolo empleado para la realización de este experimento comienza con la pesada de 0,25-0,30 g de catalizador. A continuación, se lleva a cabo el proceso de desgasificación, cuyo objetivo es eliminar aquellas moléculas que puedan encontrarse adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Para ello, se produce un calentamiento a 350°C con una rampa creciente de temperatura de 10°C/min y una duración de 5 horas. Tras el proceso de desgasificación, se lleva a cabo la nueva pesada del catalizador, de forma que se pueda calcular la pérdida de masa (debido a los gases eliminados de su superficie) y con ello el peso real del sólido. Por último, las muestras son sometidas al experimento de fisisorción de N₂, en el cual son colocadas en el interior de nitrógeno líquido para garantizar la temperatura de -196°C. Este experimento consiste en la adición sucesiva de pequeños volúmenes de N₂, de forma que éste se va adsorbiendo sobre la superficie del catalizador. Una vez alcanzado el equilibrio se registra la presión relativa resultante, y la sucesión de todos los registros permite representar la rama de adsorción. Posteriormente, se repite el proceso eliminando sucesivamente pequeños volúmenes de N₂ y se registra la presión relativa de equilibrio, lo que permite obtener la rama de desorción.

El cálculo de la superficie específica se determina a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET), y para ello se utilizan datos de la isoterma de adsorción en el rango de presión relativa de 0,03-0,30. Para determinar el volumen asociado a los poros y la distribución de su tamaño, se utiliza el modelo propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH) aplicado a la rama de la desorción en un intervalo de presión relativa entre 0,14 y 0,99.

3.2.3.- Difracción de Rayos X (DRX)

La aplicación de esta técnica de caracterización permite identificar las diferentes estructuras cristalinas presentes en los catalizadores. El fenómeno de difracción tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre una estructura cristalina con una longitud de onda determinada. Los rayos X incidentes sobre la muestra son dispersados en todas direcciones dando lugar a fenómenos de interferencia.

El procedimiento experimental de este ensayo ha sido realizado por el servicio SGIKER de la Universidad del País Vasco en un difractómetro modelo PW1710 con radiación Cu K α ($\lambda=1,5406$ nm) y filtro de níquel. Las muestras han sido escaneadas desde un ángulo inicial de 10° y uno final de 80° (2 θ), con un intervalo de muestreo de 0,02°/s.

La identificación de las diferentes fases cristalinas presentes en los catalizadores se realiza por comparación con los difractogramas de cada una de las fases, recogidos en la base de datos PDF (Powder Diffraction File) establecida por el ICDD (International Centre for Diffraction Data), en el cual se dispone de las posiciones e intensidades relativas de las señales de difracción de numerosos materiales.

Aplicando la ecuación de Scherrer es posible determinar el tamaño de los cristales. La técnica está limitada para partículas mayores de 3-4 nm, y la ecuación utilizada es la siguiente:

$$\zeta = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

donde,

λ : longitud de onda de los rayos X

θ : ángulo de incidencia

K: factor de forma

β : anchura del pico a altura media corregida ($\beta^2=B^2-b^2$), siendo B la anchura experimental y b una corrección debida al aparato

3.2.4.- Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR)

Esta técnica de caracterización se ha empleado para analizar las propiedades redox de los catalizadores, así como para identificar la cantidad de especies metálicas presentes en las muestras a través de su reducibilidad. El agente reductor utilizado es H₂ y el equipo empleado para la realización de esta técnica es Autochem II de Micromeritics.

El protocolo empleado para la realización de este experimento comienza con la pesada de 0,15 g de muestra. A continuación, se lleva a cabo el pretratamiento del catalizador y, para ello, se realiza un calentamiento hasta 500°C durante 45 minutos, con una rampa creciente de 10°C/min en un flujo de 5% O₂/He. Una vez transcurrido este tiempo, se baja la temperatura hasta 40°C con una corriente de He. Tras el pretratamiento, la muestra se calienta hasta 900°C con una rampa de temperatura de 10°C/min y se hace pasar una corriente de 5% H₂/Ar, favoreciendo así la reducibilidad del catalizador. Finalmente, la estabilización de la reducción del catalizador se consigue manteniendo la muestra a 900°C durante 30 minutos. Para condensar el agua producida durante la reducción del catalizador se coloca una trampa fría de isopropanol a -50°C.

Por otro lado, la medición del H₂ consumido se realiza usando un detector de conductividad térmica (TCD) previamente calibrado. El consumo total de H₂ se obtiene a partir de las curvas H₂-TPR integradas respecto al tiempo.

3.2.5.- Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD)

Esta técnica estudia la caracterización de las propiedades ácidas de un sólido mediante la desorción a temperatura programada. Se basa en la adsorción de un gas con alta afinidad por los centros ácidos y la posterior desorción del mismo mediante un aumento de temperatura. Debido a su gran estabilidad térmica, el gas utilizado en este ensayo es el NH₃. El equipo empleado para la realización de esta técnica es Autochem II de Micromeritics.

El protocolo empleado para la realización de este experimento comienza con la pesada de 0,15 g de muestra. A continuación, se comienza con el pretratamiento de la muestra y, para ello, se realiza un calentamiento hasta 500°C durante 45 minutos, con una rampa creciente de 10°C/min y una corriente de 5% O₂/He. Una vez transcurrido este tiempo, se realiza un enfriamiento hasta 40°C con una corriente de He. Posteriormente, se realiza la adsorción de NH₃ introduciendo una corriente de 10% NH₃/He durante 1 hora, tiempo suficiente para garantizar la saturación de la muestra. Después, se procede a desorber las moléculas de NH₃ que han sido adsorbidas débilmente (adsorción física), introduciendo una corriente de He a 40°C durante 1 hora. Por último, las moléculas de NH₃ fuertemente adsorbidas (adsorción química) se desorben aumentando la temperatura hasta 450°C con una rampa creciente de 10°C/min y una corriente de He.

Para la correcta medición del NH₃ desorbido se hace uso de un detector de conductividad térmica (TCD), el cual también es previamente calibrado. Además, cabe destacar que, debido

a la naturaleza oxidante del catalizador, el NH_3 adsorbido puede reaccionar con el oxígeno que se encuentra en la superficie del catalizador, formando así óxidos de nitrógeno. Para su comprobación, la corriente de salida se hace pasar por un espectrómetro de masas. La cantidad total de NH_3 desorbido se calcula a partir de la integración de las curvas NH_3 -TPD con respecto al tiempo.

3.3.- SISTEMA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe el equipo experimental que se ha utilizado para llevar a cabo la eliminación conjunta de NO_x y PCDD/Fs a través de las pruebas de actividad catalítica. Este sistema experimental permite analizar la actividad, selectividad y estabilidad de un catalizador en condiciones similares a las de una planta real de incineración de RSU.

Lamentablemente, debido a la alta toxicidad y dificultad en la medición de la concentración de las PCDD/Fs, resulta inviable trabajar a nivel de laboratorio con estas especies. En este sentido, se emplean moléculas menos tóxicas y más fáciles de analizar. La molécula utilizada en el presente trabajo, y que presenta un gran parecido a las PCDD/Fs en cuanto a su reactividad, es el 1,2-diclorobenceno (o-DCB). Esta molécula, al igual que las PCDD/Fs, presenta un anillo aromático y dos átomos de cloro (Albonetti y cols., 2008).

El sistema experimental, cuyo diagrama de flujo se puede observar en la Figura 4, se divide en tres partes fundamentales: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de análisis.

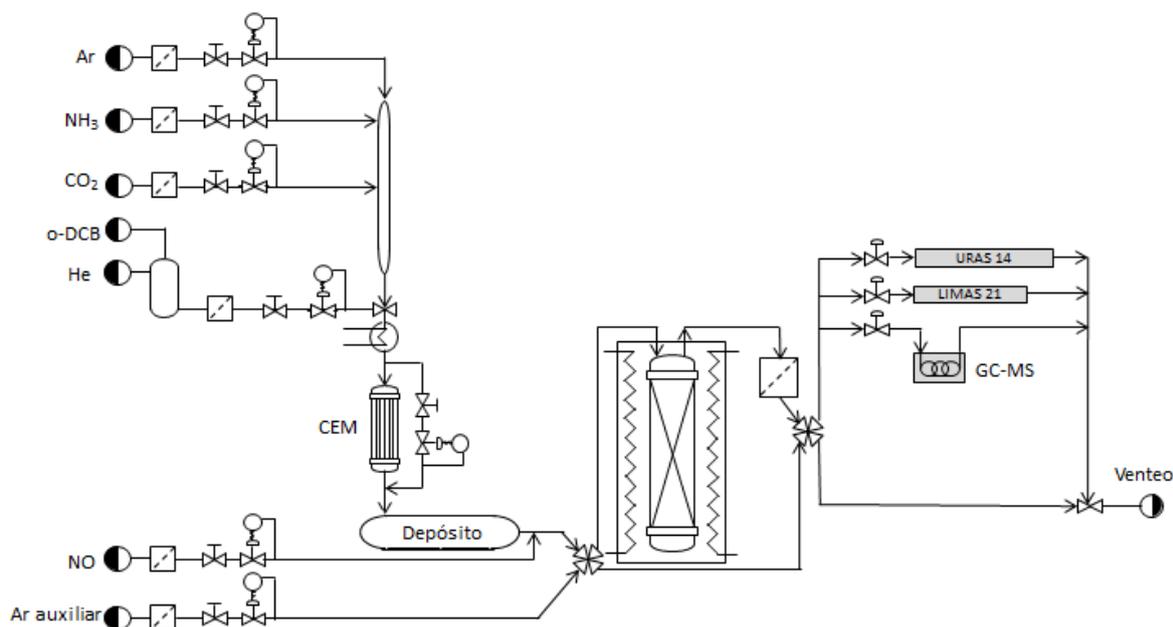


Figura 4. Diagrama de flujo del sistema experimental

A continuación, se procede a la descripción de cada una de las zonas mencionadas.

3.3.1.- Sistema de alimentación

El principal objetivo del sistema de alimentación es generar una corriente que simule la de los gases de combustión de una planta de RSU para ser purificados en un reactor catalítico con una configuración de tipo tail-end. Con esta disposición, el reactor catalítico se sitúa al final

de la línea de depuración de gases, evitando de esta forma el envenenamiento del catalizador. A través de la corriente de alimentación generada circula un caudal de gas, cuya composición se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones de los reactivos en la alimentación al reactor

Compuesto		Concentración	Unidad
Monóxido de nitrógeno	NO	300	ppm
Amoniaco	NH ₃	300	ppm
Oxígeno	O ₂	10	%
1,2-Diclorobenceno	o-DCB	100	ppm
Argón	Ar	Balance	

Otros compuestos que se generan industrialmente tras la incineración de RSU son el monóxido de carbono (CO) y una concentración de CO₂ del 10%, provocando que estos gases también estén presentes en la corriente de entrada al reactor catalítico. En este sentido, Gallastegi-Villa (2016) demostró que la concentración de CO₂ no tiene efecto significativo sobre el proceso dDiNO_x. Sin embargo, estos compuestos no se han introducido en la corriente de alimentación, ya que la alta concentración requerida puede saturar los sistemas de medición. Esto hace que no se pueda diferenciar el CO y CO₂ procedente de la oxidación del o-DCB, no pudiéndose analizar la selectividad de dicha reacción.

El sistema de alimentación consta de cuatro líneas de gases (NO, NH₃, O₂ y Ar) y una línea de líquido (o-DCB). Para evitar la adsorción del o-DCB las tuberías están fabricadas de acero inoxidable (AISI-316), y cada una de ellas presenta un filtro de partículas, una electroválvula, un controlador de flujo másico (Bronkhorst High-Tech F-201CV) y una válvula antirretorno. La línea de líquido presenta los mismos componentes, salvo el modelo de controlador de flujo másico (o-DCB: Bronkhorst® High-Tech μ -Flow L01-AGD-19-0-20S), y en lugar de la válvula antirretorno se hace uso de una válvula de mezcla líquido-gas.

La mezcla líquido-gas se evapora en un mezclador- evaporador (CEM, Controller and Evaporator Mixer, W-102A-11K). Como sistema de seguridad para evitar condensaciones, las tuberías se mantienen calefactadas mediante hilos calefactores, los cuales rodean al tubo. Una vez formada la corriente de reacción, ésta pasa por un depósito cilíndrico de acero inoxidable de 25 litros, cuyo objetivo es amortiguar las posibles oscilaciones debido a la evaporación no continua de las gotas de o-DCB, las cuales se forman en el borde del tubo de adición a la corriente gaseosa. El NO gaseoso se mezcla directamente con la corriente de alimentación a la salida del depósito, ya que dicha especie puede reaccionar con el material del propio depósito.

Paralelamente a la línea de alimentación, existe una línea auxiliar de argón cuyo objetivo es limpiar las tuberías y llevar a cabo el pretratamiento del lecho catalítico antes de la reacción. Esta línea también dispone de un filtro de partículas, una electroválvula de dos vías, un controlador de flujo másico y una válvula antirretorno.

Por último, las corrientes de alimentación y argón auxiliar confluyen en una válvula neumática de cuatro vías, que permite dirigir la corriente de alimentación al reactor y el argón auxiliar a bypass, o viceversa.

3.3.2.- Sistema de reacción

El sistema de reacción está formado por un reactor de cuarzo en forma de U situado en el centro de un horno cilíndrico convectivo, el cual que permite realizar reacciones en rampa de

temperatura y mantenerla constante de manera muy precisa. El reactor tiene un diámetro interior de 13,6 mm, de forma que se pueda garantizar unas condiciones fluidodinámicas adecuadas y la ausencia de controles difusionales. La corriente de gas entra por la rama derecha del tubo y fluye en dirección descendente mientras se calienta hasta encontrarse con el lecho catalítico. Éste se sitúa sobre lana de cuarzo, en concreto, a 15 mm de la parte inferior del reactor, asegurándose así la ausencia de gradiente longitudinal de temperatura y un buen control de la misma. El flujo de gas que abandona el lecho circula en dirección ascendente por la rama izquierda del tubo de reacción, y se dirige al sistema de análisis.

Las condiciones para llevar a cabo la reacción se muestran en la Tabla 2. Estas condiciones se han establecido para garantizar un régimen estrictamente cinético (Gallastegi Villa, 2016).

Tabla 2. Variables de reacción

Variable	Unidad	Valor
$Q_{\text{alimentación}}$	L_N/min	2
d_p	mm	0,3-0,5
W	g	1,5
GHSV	h^{-1}	80000

Tras el reactor, existe una segunda válvula neumática de 4 vías, la cual permite mandar la corriente de salida del reactor al sistema de análisis y la corriente que puentea al reactor a venteo o viceversa.

3.3.3.- Sistema de análisis

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

3.3.3.1.- Medición de compuestos orgánicos clorados

Para medir la concentración de o-DCB y otros subproductos orgánicos clorados se utiliza un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC-MS, Gas Chromatography-Mass Selective Detector, Agilent Technologies 7890-5975C). Debido a las características que presenta el o-DCB y los diferentes subproductos procedentes de la oxidación, se hace uso de una columna tipo HP-VOC preparada para la separación de compuestos orgánicos volátiles. Como gas portador se emplea el He. La muestra circula por un loop conectado a una válvula de 6 vías. En el momento de la inyección, las conexiones de la válvula cambian de posición de forma que el He portador arrastra la muestra retenida previamente en el loop hasta el inyector. Para mantener constante la presión en el loop y que la cantidad de moles introducida en el inyector sea la misma, existe un controlador de presión (Bronkhorst, P502C-6K0AvAGD-11K) que se encarga de mantenerla a 1400 kPa a la salida del cromatógrafo.

Para la medición, se ha establecido un método cromatográfico que permite la medida cada 7,5 minutos, manteniéndose constante durante 2 minutos a 70°C. Tras esto, se produce un calentamiento con una rampa creciente de 60°C/min hasta 200°C, temperatura a la cual se mantiene constante durante un minuto y medio. La cuantificación del o-DCB se realiza mediante la integración de los cromatogramas aplicando la siguiente ecuación, obtenida a partir de la calibración de patrones líquidos.

$$C_i(\text{ppm}) = \frac{A_i(R_{\text{split}}+1) \cdot 1000}{2,32 \cdot 10^9 \cdot V_{\text{loop}} \cdot \rho} \quad (3.2)$$

donde,

A: área del pico del cromatógrafo

ρ : densidad del analito en las condiciones del inyector (150°C y 142 kPa)

R_{split} : relación de split seleccionada (30)

V_{loop} : volumen del loop (0,25 ml)

3.3.3.2.- Medición de compuestos inorgánicos no clorados

Los analizadores modulares de gases empleados para cuantificar la concentración de los gases son de la casa ABB de la serie AO2000. Para medir la concentración de CO, CO₂ y N₂O se hace uso de un analizador URAS 14, el cual basa su principio de medida en la absorción de radiación infrarroja no dispersa en un rango de longitud de onda de $\lambda=2,5-8 \mu\text{m}$. Por otro lado, para la cuantificación de los gases como el NO y NO₂ se utiliza un analizador LIMAS 11, cuyo principio de medida se basa en el campo espectral ultravioleta y visible ($\lambda=200-600 \text{ nm}$).

Para la precisa medición de los gases se realiza la calibración de los analizadores, que permite corregir las desviaciones generadas de su uso. Las concentraciones de los gases utilizados para la calibración de los analizadores se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones de los gases utilizados en la calibración de los analizadores

Equipo	Gases	Concentración (ppm)
URAS 14	CO	1000
	CO ₂	1000
	N ₂ O	400
LIMAS 11	NO	1000
	NO ₂	411

3.4.- PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

El protocolo de reacción empleado consta de las siguientes etapas: secado del catalizador, calibración de los analizadores, estabilización de la alimentación, medición de la alimentación y reacción química; de las cuales algunas de ellas pueden ocurrir de forma paralela. A continuación, se detallan cronológicamente las etapas mencionadas.

En primer lugar, se lleva a cabo la etapa de pretratamiento del catalizador, con el objetivo de eliminar aquellas moléculas que puedan estar previamente adsorbidas sobre su superficie. Para ello, se pone en contacto con una corriente de argón auxiliar, en concreto, con un caudal de 1,5 L_N/min y durante 1 hora con el lecho catalítico a 150°C.

Al mismo tiempo en que se lleva a cabo la etapa de pretratamiento, se prepara y estabiliza la corriente de alimentación. En esta etapa, el controlador de flujo másico del o-DCB se activa cuando las tuberías y el módulo CEM hayan alcanzado la temperatura prefijada para evitar posibles condensaciones. Para ello, la primera válvula de 4 vías envía la corriente de alimentación al bypass, mientras que el argón auxiliar circula por el reactor.

Tras la estabilización de la corriente de alimentación, se pasa a la etapa de medición de la alimentación, cuyo objetivo es garantizar un correcto funcionamiento del sistema y conocer exactamente la concentración de todos los compuestos que van a someterse a reacción. Para ello, la segunda válvula neumática dirige la corriente que puentea al reactor al sistema de análisis, mientras que el argón auxiliar encargado de hacer el pretratamiento lo manda a venteo.

Una vez pasadas las dos horas de pretratamiento, el horno convectivo es programado hasta alcanzar la temperatura de trabajo. De esta forma, cuando todas las mediciones de concentración de la corriente de alimentación son estables, se puede dar comienzo a la reacción. Para ello, se cambia la posición de la primera válvula de cuatro vías, que dirige la corriente de alimentación al reactor, y posteriormente la segunda válvula, enviando la corriente que pasa por el reactor al sistema de análisis.

En todas las reacciones la temperatura del reactor ha variado desde 100°C hasta 500°C con una rampa creciente de temperatura de 1,5°C/min. El comportamiento catalítico se mide en términos de conversión de NO y o-DCB, las cuales se han calculado a partir de las siguientes expresiones:

$$X_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NOo}} - C_{\text{NO}}}{C_{\text{NOo}}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$X_{\text{o-DCB}} = \frac{C_{\text{o-DCBo}} - C_{\text{o-DCB}}}{C_{\text{o-DCBo}}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

donde,

C_{NOo} y $C_{\text{o-DCBo}}$: concentración de entrada al reactor de NO y o-DCB

C_{NO} y $C_{\text{o-DCB}}$: concentración a la salida del reactor de NO y o-DCB

4.- RESULTADOS

Este apartado se divide en dos subapartados. En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las técnicas de caracterización empleadas; a continuación, se realiza un análisis de actividad llevando cada catalizador a reacción siguiendo el protocolo descrito en el Apartado 3.4.

4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1.- Composición química

La carga final de cada uno de los metales utilizados en los diferentes catalizadores ha sido determinada por medio del análisis ICP-AES. La composición química de los catalizadores se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química de los catalizadores másicos

Muestra	Composición Teórica (%mol)			Composición Real (%mol)		
	Mn	Ce	Metal	Mn	Ce	Metal
Mn-Ce	85	15	-	84,93	15,07	-
Mn-Ce-Cu	80	10	10	79,50	10,12	10,38
Mn-Ce-Co	80	10	10	77,77	10,24	11,99
Mn-Ce-Fe	80	10	10	78,38	11,30	10,32
Mn-Ce-Ni	80	10	10	79,79	10,26	9,96
Mn-Ce-Sr	80	10	10	79,96	10,46	9,59
Mn-Ce-Zr	80	10	10	75,73	9,68	14,59

Comparando los datos obtenidos tras el análisis con la composición teórica de cada uno de los metales utilizados para la síntesis de los catalizadores, se comprueba que el método de síntesis utilizado permite obtener catalizadores con la carga metálica deseada. No obstante, se han encontrado pequeñas variaciones en los catalizadores dopados con Co y Zr con respecto a los valores nominales.

4.1.2.- Propiedades texturales

La técnica empleada para el análisis de las propiedades texturales de los catalizadores es la fisisorción de N₂. En la Figura 5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción para valores de presiones relativas entre 0,01 y 0,99, junto con la distribución del tamaño de los poros de cada catalizador.

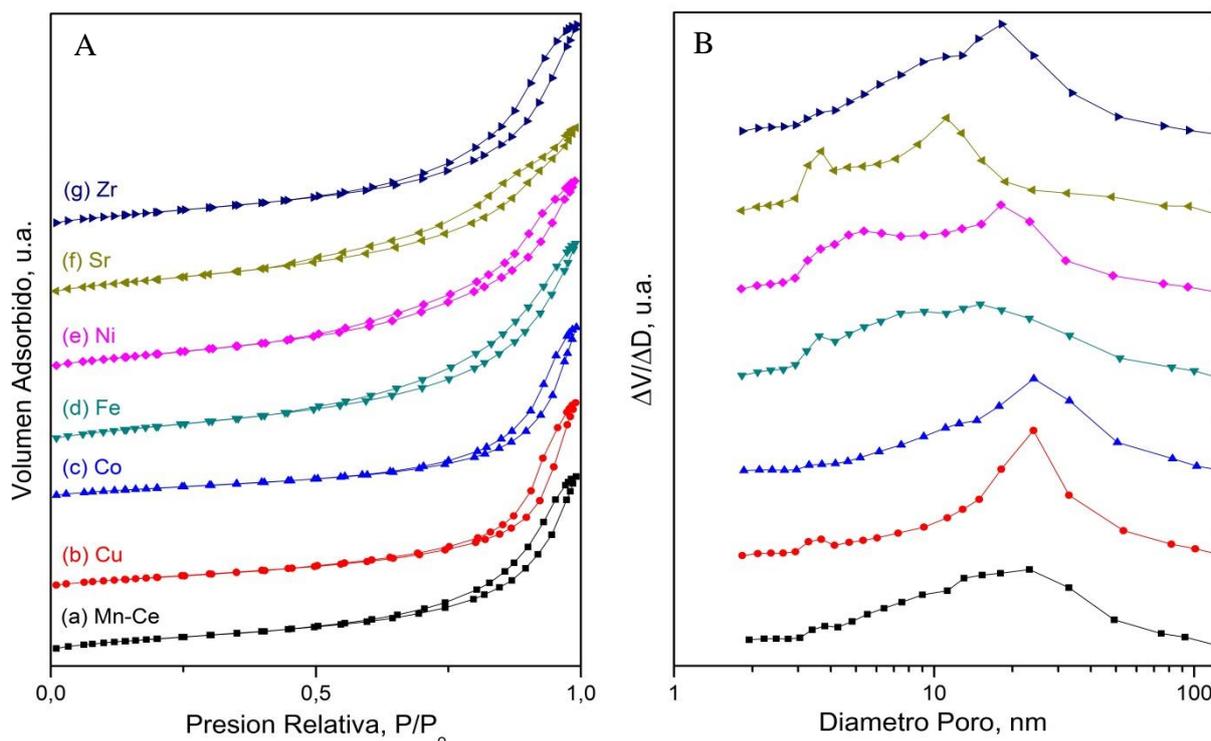


Figura 5. A) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y B) distribución del tamaño de poros de (a) Mn-Ce, (b) Mn-Ce-Cu, (c) Mn-Ce-Co, (d) Mn-Ce-Fe, (e) Mn-Ce-Ni, (f) Mn-Ce-Sr y (g) Mn-Ce-Zr

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isothermas obtenidas para todos los catalizadores son de tipo IV, las cuales se corresponden con sólidos mesoporosos. Este tipo de isothermas caracterizan a los adsorbentes mesoporosos, donde la condensación capilar en los poros del sólido producido en el proceso de adsorción da lugar a un fenómeno de histéresis en la etapa de desorción.

La forma específica de los ciclos de histéresis proporciona información de gran utilidad, ya que se encuentra ligada a las características particulares de la estructura porosa. En comparación con la clasificación de la IUPAC, como se observa en la Figura 5A, todos los catalizadores presentan un lazo de histéresis de tipo H1, donde los aglomerados o partículas esféricas se disponen de forma bastante uniforme, con geometría de poro cilíndrico.

La distribución del tamaño de poro se representa en la Figura 5B. El catalizador compuesto por Mn y Ce presenta una distribución no homogénea con tamaños de poros muy amplios (9-60 nm). Sin embargo, al introducir un metal dopante se obtienen distribuciones de poros más definidas. En este sentido, los catalizadores de Cu y Co presentan una distribución mucho más específica, concentrándose la mayor parte de los poros en el intervalo 15-40 nm. En el caso de los catalizadores dopados con Ni y Zr los tamaños de poros son algo más pequeños, entre 12-35 nm, mientras que la distribución de poros que presenta el catalizador dopado con Sr queda claramente delimitada en dos tamaños de poro diferentes, entre 3-4 nm y 7-20 nm. En cambio, la adición de Fe presenta un comportamiento similar a la encontrada en el catalizador de referencia (Mn-Ce), ya que su distribución es menos definida que las anteriores, aunque presenta una pequeña concentración de poros entre 3-4 nm.

Por otro lado, mediante el método BET se han determinado los valores de área superficial específica y el volumen de poro de los catalizadores. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores másicos

Muestra	Superficie específica (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)
Mn-Ce	75,3	0,23
Mn-Ce-Cu	60,6	0,23
Mn-Ce-Co	54,6	0,23
Mn-Ce-Fe	91,6	0,26
Mn-Ce-Ni	90,7	0,25
Mn-Ce-Sr	90,5	0,23
Mn-Ce-Zr	83,0	0,26

Con respecto a los resultados de la Tabla 5, en principio, es conveniente que la superficie BET y el volumen de poro sea lo más elevada posible, ya que favorecen una mayor exposición de la fase activa a los reactivos implicados en la reacción (Yang y cols., 2019). En este sentido, el dopaje con Fe, Ni, Sr y Zr ha producido un aumento del área superficial, así como también del volumen de poros. Esto sugiere que dichos metales son capaces de interactuar e incorporarse a las estructuras características del Mn y Ce generando defectos, los cuales son los causantes del aumento observado en el área superficial y tamaño de poros.

4.1.3.- Cristalinidad

Las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras se han estudiado mediante la técnica de difracción de rayos X. Para su realización, se ha seguido el procedimiento descrito en el apartado 3.2.3. Los resultados se muestran en la Figura 6.

El difractograma del catalizador compuesto por Mn y Ce presenta el pico más intenso a 28,8° y picos secundarios a 33, 47,9 y 56°, los cuales se asocian a la estructura cristalina de tipo fluorita característica del óxido de Ce (Machida, 2000). Además, el desplazamiento de la reflexión más intensa de la muestra respecto al CeO₂ puro (28,7°) (Cui y cols., 2013) está relacionado con la modificación de la estructura de Ce debido a la incorporación del Mn formando la fase de óxido mixto.

Por otro lado, el catalizador Mn-Ce presenta reflexiones secundarias situadas a 18, 21, 32, 36, 38, 47.9 y 56° asociadas al Mn₅O₈ y 33 y 55° asociadas al Mn₂O₃. Esto pone de manifiesto la presencia de dominios cristalinos de óxidos de Mn segregados de la disolución sólida debido a la saturación de ésta.

La adición de un metal dopante produce un aumento de la cristalinidad de los óxidos de Mn en detrimento de los picos asociados a la fase fluorita. Esto se puede deber a que la competición entre el Mn y el metal dopante disminuye el grado de sustitución del Mn dentro de la estructura de la fluorita, produciéndose una mayor segregación hacia la fase cristalina del óxido de Mn. En este sentido, existe una concordancia con el aumento de tamaño de cristal de las fases Mn₂O₃ y/o Mn₅O₈ de los catalizadores dopados con respecto al catalizador de referencia. En la Tabla 6 se muestran los valores de tamaño de cristal obtenidos para las fases CeO₂, Mn₂O₃ y Mn₅O₈ situadas a 28.8°, 33° y 18°, respectivamente.

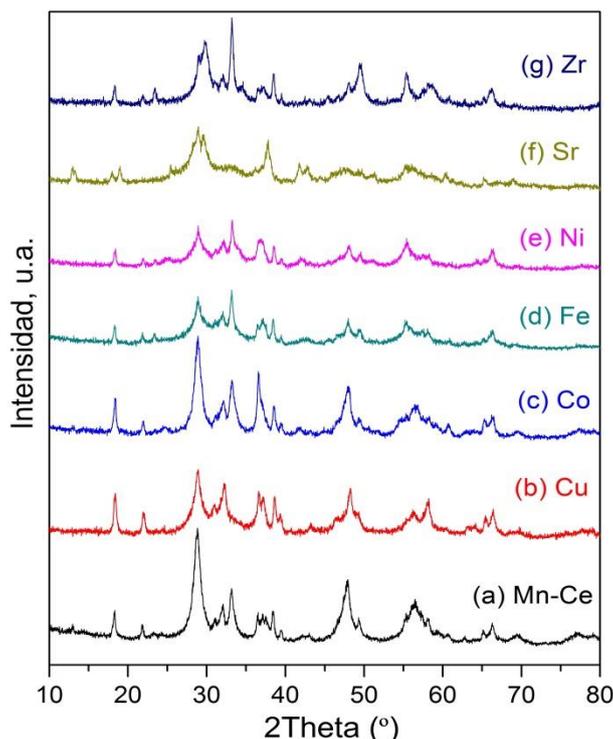


Figura 6. Difractogramas de los catalizadores (a) Mn-Ce, (b) Mn-Ce-Cu, (c) Mn-Ce-Co, (d) Mn-Ce-Fe, (e) Mn-Ce-Ni, (f) Mn-Ce-Sr y (g) Mn-Ce-Zr

Tabla 6. Tamaños de cristal de los catalizadores másicos

Muestra	ζ CeO ₂ (nm)	ζ Mn ₂ O ₃ (nm)	ζ Mn ₅ O ₈ (nm)
Mn-Ce	8,2	10,5	19,5
Mn-Ce-Cu	10,8	6,3	24,4
Mn-Ce-Co	8,1	11,7	25,2
Mn-Ce-Fe	15,7	16,6	30,9
Mn-Ce-Ni	15,0	18,8	29,3
Mn-Ce-Sr	5,2	-	-
Mn-Ce-Zr	14,5	14,9	27,9

A partir del análisis específico del difractograma del catalizador dopado con Cu, hay que destacar que la incorporación de este metal promueve la segregación del Mn hacia la fase Mn₅O₈ en detrimento de la fase Mn₂O₃, cuyo tamaño de cristal (6,31 nm) disminuye con respecto al catalizador de referencia (10,52 nm). Este hecho puede ser debido a que el Cu presenta una mayor afinidad con la fase Mn₂O₃, por lo que la incorporación a esta fase genera posibles defectos que contribuyen a la disminución del tamaño de cristal.

El dopaje con Co, Fe y Ni favorece el aumento del tamaño de cristal de las fases cristalinas de los óxidos de Mn. Esto sugiere una mayor afinidad de estos metales por la estructura del Ce, incorporándose más fácilmente en la estructura del CeO₂. Es por ello que, no se han observado picos característicos de los óxidos de los metales dopantes.

Por otro lado, el difractograma del catalizador dopado con Zr presenta un pico a 29,8° asociado al ZrO₂, confirmando así la segregación de este metal en forma de su óxido. Este hecho provoca una mayor incorporación del Mn a la estructura del Ce con respecto a los

demás catalizadores, lo que concuerda con el menor tamaño de cristal de las fases cristalinas de los óxidos de Mn en comparación con los catalizadores dopados con Ni y Fe.

Por último, el dopaje con Sr proporciona un catalizador con estructuras cristalinas totalmente diferentes a las obtenidas por los catalizadores restantes. Los picos situados a 13, 18.9, 25.45, 29.62 y 37.81° están asociados a la fase cristalina $\text{Sr}_{0.72}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, lo que indica que el Sr se introduce en la estructura cristalina del Mn formando la fase del óxido mixto. Además, los picos adicionales a 17.8 y 28.9° confirman la presencia de MnO_2 como único óxido de Mn en forma cristalina. Esto es importante ya que varios autores han demostrado que dicha especie tiene propiedades excelentes en las reacciones de oxidación (Bukhtiyarova y cols., 2010).

4.1.4.- Reducibilidad

Las propiedades redox de los catalizadores se han obtenido a partir del análisis de reducción a temperatura programada. Para ello, se ha seguido el protocolo mencionado en el Apartado 3.2.4. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 7.

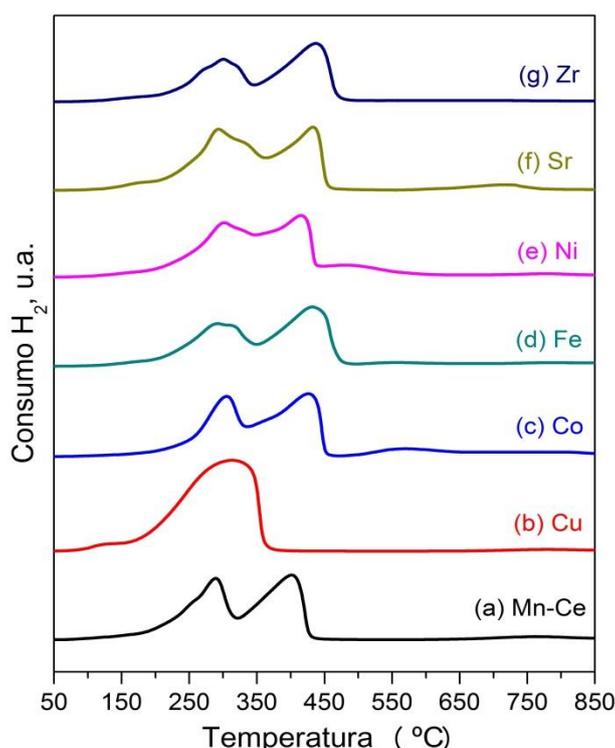


Figura 7. Perfiles de H_2 -TPR de (a) Mn-Ce, (b) Mn-Ce-Cu, (c) Mn-Ce-Co, (d) Mn-Ce-Fe, (e) Mn-Ce-Ni, (f) Mn-Ce-Sr y (g) Mn-Ce-Zr

El catalizador formado por Mn y Ce presenta dos fuertes picos de reducción a las temperaturas de 287°C y 401°C. Estos picos se corresponden principalmente con la reducción gradual del Mn. El primer pico se debe a la reducción de las diferentes fases cristalinas asociadas a óxidos de Mn (Mn_2O_3 y Mn_5O_8), las cuales se han observado a través de la técnica de difracción de rayos X. Además, también está relacionado con la reducción del Mn en alto estado de oxidación que se encuentra dentro de la disolución sólida formando parte de la estructura de la fluorita, la cual se ha observado igualmente por DRX. Esto puede estar relacionado con la aparición de un hombro en el primer pico de reducción a la temperatura de 250°C. Este hombro se atribuye a la diferente reducibilidad del Mn presente en diferentes

fases (disolución sólida y óxidos de Mn en forma cristalina), las cuales se reducen a temperaturas muy próximas pero diferentes. Por otro lado, el segundo pico corresponde con el paso de Mn_3O_4 a MnO (Dai y cols., 2012; Gallastegi Villa, 2016).

Además de los dos picos de reducción mencionados, el catalizador formado por Mn y Ce presenta a alta temperatura ($750^\circ C$) un pequeño consumo de H_2 . En este sentido, varios autores han observado este hecho en los perfiles de reducción de catalizadores basados en Ce, asociándolo a la reducción del mismo que se encuentra dentro de la propia estructura, y por lo tanto con menor accesibilidad (Li y cols., 2018). El hecho de que dicho consumo sea pequeño se debe al escaso contenido de Ce presente en el catalizador, lo que también ha sido corroborado por otros autores (Gao y cols., 2017). Por su parte, estos mismos autores también observan un pico de reducción a baja temperatura, el cual es asociado al cerio superficial. Sin embargo, este pico resulta inapreciable en el perfil del catalizador debido a que ocurre a temperaturas cercanas a las que se reduce el Mn.

La adición de Cu ha resultado ser el mejor dopaje en cuanto a posibles mejoras en las propiedades redox de los catalizadores. En la Figura 7b se muestran los resultados obtenidos para este catalizador. En primer lugar, se puede apreciar un hombro a la temperatura de $120^\circ C$, cuyo consumo se debe a las especies de cobre aisladas que pueden existir sobre la superficie del catalizador (Li y cols., 2018a). Por otro lado, el Cu permite crear vacantes de oxígeno en la estructura del catalizador, mejorando así las propiedades redox. La mejora de éstas promueve la reducción de todas las especies de Mn en un único pico situado a $315^\circ C$, a diferencia del resto de perfiles de reducción, donde el Mn se reduce en dos etapas. Además de la reducción del Mn, en este pico también se engloba la reducción del CuO a Cu^0 (Liu y cols., 2018c).

Por su parte, la incorporación de Co produce un desplazamiento de los dos picos principales de reducción del Mn hacia mayores temperaturas ($305^\circ C$ y $427^\circ C$) respecto al catalizador de referencia, indicando un empeoramiento de las propiedades redox. El primer pico se asocia a la reducción del Mn en alto estado de oxidación, mientras que el segundo pico se atribuye principalmente a la posterior oxidación de las especies de Mn a MnO. Además, este segundo pico presenta un hombro a la temperatura de $363^\circ C$, el cual engloba el consumo asociado a la reducción de Co en alto estado de oxidación, que se encuentra formando parte de la disolución sólida. Por otro lado, existe un pequeño hombro situado a la temperatura de $552^\circ C$. Este consumo de H_2 se asocia a la segunda reducción del Co, la cual puede interpretarse como el paso de las partículas de CoO a Co^0 (Thirupathi & Smirniotis, 2011).

Tras la incorporación de Fe se obtienen dos picos claramente diferenciados. Como se observa en la Figura 7d, la pérdida de intensidad en el primer pico respecto a los demás catalizadores hace que éste se divida en dos subpicos más pequeños situados a $285^\circ C$ y $318^\circ C$. Ambos están relacionados principalmente con la reducción del Mn en alto estado de oxidación presente en diferentes fases. La reducción del Fe incorporado a la disolución sólida, el cual se ha observado en DRX, también ocurre en este rango de temperaturas. Estas especies de Fe presentan alto estado de oxidación y se distribuyen en sitios que son fácilmente reducibles debido a los defectos estructurales generados de su incorporación a la fase de óxido mixto (John y cols., 2017), lo que favorece la mejora de las propiedades redox. No obstante, el consumo de H_2 debido al Fe no es apreciable debido a la baja cantidad de este metal dopante en comparación con la del Mn. El segundo pico de reducción se encuentra centrado a unos $435^\circ C$. Éste es asociado al Fe que forma parte de la disolución sólida (Bonigari, 2018), así como al Mn que proviene de la reducción anterior y se reduce de Mn_3O_4 a MnO.

El dopaje con Ni genera dos picos de consumo de H₂, como se puede apreciar en la Figura 7e. La incorporación de este metal forma una disolución sólida, la cual puede generar abundantes vacantes de oxígeno llevando consigo una gran cantidad de especies de oxígeno superficial que favorecen las propiedades redox. De ahí que el perfil de reducción del catalizador dopado con Ni pueda presentar la tendencia de formar un único pico, como en el caso del Cu. Además de la reducción del Mn en alto estado de oxidación, el pico situado a 300°C puede presentar contribución procedente de la reducción de partículas de Ni que se encuentran altamente dispersas en la fase de óxido mixto. Por otro lado, la presencia de un hombro a 500°C se atribuye a la reducción de especies de NiO que han interactuado fuertemente con la red del Mn y Ce (Li y cols., 2018b).

El perfil del catalizador dopado con Sr presenta dos picos principales a las temperaturas de 290°C y 434°C. Estos picos vuelven a confirmar la reducción de las diferentes fases cristalinas asociadas a óxidos de Mn y la posterior oxidación de las especies de Mn a MnO, respectivamente. Además de la reducción del Mn, el primer pico presenta una pequeña contribución a la temperatura de 338°C, la cual proviene de la reducción del Sr incorporado a la estructura del Mn (Bukhtiyarova y cols., 2009), tal y como se ha comprobado a través de la técnica de DRX.

Por último, la incorporación del Zr genera dos picos principales de consumo de hidrógeno. El primero de ellos tiene lugar a la misma temperatura que el primer pico del catalizador de referencia, por lo que se puede atribuir a la primera reducción del Mn, donde se obtiene Mn₃O₄. Previamente, existe un pequeño hombro a la temperatura de 270°C, cuyo consumo se asocia a la reducción de partículas de ZrO₂, las cuales se encuentran dispersas sobre la superficie del catalizador (Shen y cols., 2013), tal y como se ha obtenido a partir de los resultados de DRX. Por otro lado, el segundo pico situado a la temperatura de 440°C se asocia principalmente a la reducción del Mn₃O₄ a MnO. Además, también se puede atribuir a la reducción de los diferentes grupos hidroxilos que presentan los óxidos de zirconio, y que se sitúan en zonas con menor accesibilidad (Thirupathi, 2011).

El consumo total de H₂ se obtiene a partir de la integración de las curvas H₂-TPR con respecto al tiempo. En la Tabla 7 se muestran los valores de consumo total para cada catalizador.

Tabla 7. Consumo total de H₂ para H₂-TPR en los catalizadores máxicos.

Muestra	Consumo H ₂ (mmol H ₂ /g)
Mn-Ce	164,2
Mn-Ce-Cu	189,5
Mn-Ce-Co	180,7
Mn-Ce-Fe	180,7
Mn-Ce-Ni	188,5
Mn-Ce-Sr	181,6
Mn-Ce-Zr	139,6

Los dopajes con todos los metales promueven el aumento de consumo de H₂, exceptuando el catalizador dopado con Zr, que presenta el valor más bajo. En cambio, hay que destacar que el catalizador de Cu ha mostrado los mejores resultados en cuanto a propiedades redox, obteniendo a su vez un mayor consumo.

4.1.5.- Propiedades ácidas

El estudio de las propiedades ácidas de los catalizadores se realiza mediante la desorción de NH_3 a temperatura programada. El protocolo seguido para llevar a cabo esta técnica de caracterización se muestra en el Apartado 3.2.5. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 8.

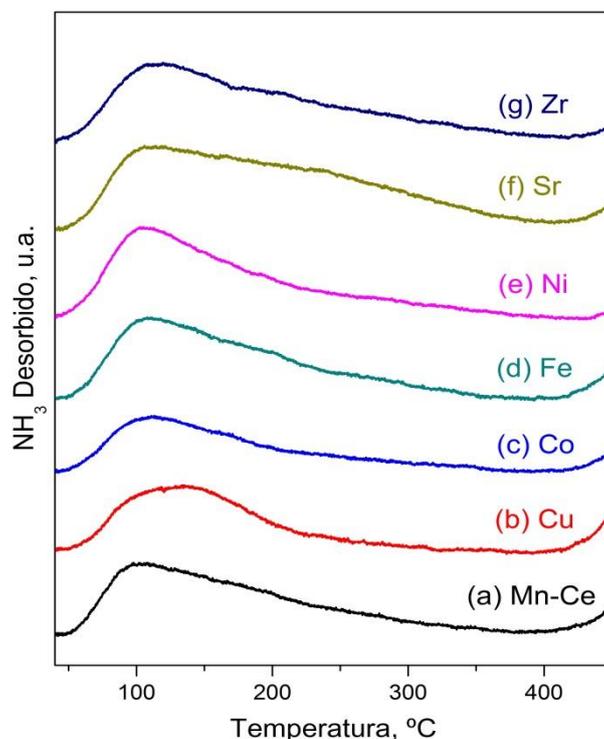


Figura 8. Perfiles de NH_3 -TPD de (a) Mn-Ce, (b) Mn-Ce-Cu, (c) Mn-Ce-Co, (d) Mn-Ce-Fe, (e) Mn-Ce-Ni, (f) Mn-Ce-Sr y (g) Mn-Ce-Zr

Los perfiles de TPD de cada uno de los catalizadores mostrados en la figura anterior presentan una desorción de NH_3 entre las temperaturas de 50-400°C. En función de la temperatura a la que se desorbe el NH_3 se puede asociar a la naturaleza del centro ácido, distinguiendo distintos tipos de acidez. Por un lado, varios autores han observado que la desorción producida a bajas temperaturas se corresponde con una acidez débil, característica de los centros ácidos de tipo Brönsted. Por otro lado, la desorción a altas temperaturas se asocia a centros ácidos de tipo Lewis, que implican interacciones mucho más fuertes (Yao y cols., 2017b).

El perfil del catalizador de Mn-Ce presenta un pico mayoritario a 104°C, correspondiente a centros de acidez de tipo Brönsted. Tras este pico, a temperaturas mayores aparece un hombro asociado a una fuerza ácida intermedia, la cual acaba de desorberse a 250°C, temperatura a partir de la cual la desorción disminuye hasta 350°C y se atribuye a centros ácidos de tipo Lewis.

Los catalizadores dopados con Co y Ni presentan el mismo pico que el catalizador de referencia a la temperatura de 104°C, asociado a los centros ácidos de tipo Brönsted. Por otro lado, el catalizador dopado con Cu presenta desorción a baja temperatura, característica de los centros ácidos de tipo Brönsted. Sin embargo, la adición de este metal promueve el aumento

de la intensidad del hombro situado a 150°C, favoreciendo así la acidez asociada a centros ácidos de carácter intermedio. No obstante, a alta temperatura apenas se desorbe NH₃, lo cual indica que el dopaje con dichos metales produce la pérdida total de los centros ácidos con mayor fortaleza.

Tras la incorporación de Fe y Zr, cabe resaltar que el pico de desorción máximo se encuentra a 110°C, el cual se asocia a la acidez de tipo Brønsted. Tras esto, los perfiles de ambos catalizadores decaen lentamente, presentando una mayor contribución de la acidez de tipo media que en el Ni y en el Co. Además, estos dos metales también presentan una baja desorción de NH₃ a alta temperatura (270-280°C), asociada a centros de acidez tipo Lewis.

La adición de Sr genera un pico de desorción a baja temperatura (110°C), el cual se asocia a centros ácidos de tipo Brønsted. En este caso, a diferencia de los demás catalizadores, la desorción de NH₃ no decae, sino que se mantiene constante hasta la temperatura de 238°C asociándose a una acidez de fuerza intermedia. A partir de esta temperatura la desorción comienza a decaer hasta 380°C, correspondiente a una acidez de mayor fortaleza de tipo Lewis.

La cantidad total de NH₃ desorbido se calcula a partir de la integración de las curvas NH₃-TPD con respecto al tiempo. En la Tabla 8 se recogen los valores de acidez total para cada catalizador.

Tabla 8. NH₃ desorbido para NH₃-TPD en los catalizadores másicos.

Muestra	Acidez (mmol NH ₃ /g)
Mn-Ce	5,1
Mn-Ce-Cu	4,2
Mn-Ce-Co	3,9
Mn-Ce-Fe	5,1
Mn-Ce-Ni	4,3
Mn-Ce-Sr	7,1
Mn-Ce-Zr	5,1

Con respecto a los resultados de la tabla anterior, en todos los casos se produce una menor acidez que en el catalizador de referencia, excepto en el dopado con Sr. Esto concuerda con la fuerte desorción observada en la Figura 8f a altas temperaturas, y también puede estar relacionado con la formación de la disolución sólida entre el Sr y el Mn, observada a partir de los resultados de DRX.

En principio, el NH₃ introducido es adsorbido sobre el catalizador, pero también hay que tener en cuenta que puede reaccionar con el oxígeno superficial, de modo que se puedan formar óxidos de nitrógeno. Para corroborar dicha hipótesis, los gases de salida del experimento de TPD se analizaron mediante un espectrómetro de masas. En la Figura 9 se recogen los resultados obtenidos, tanto para la masa de NO como para la de N₂O.

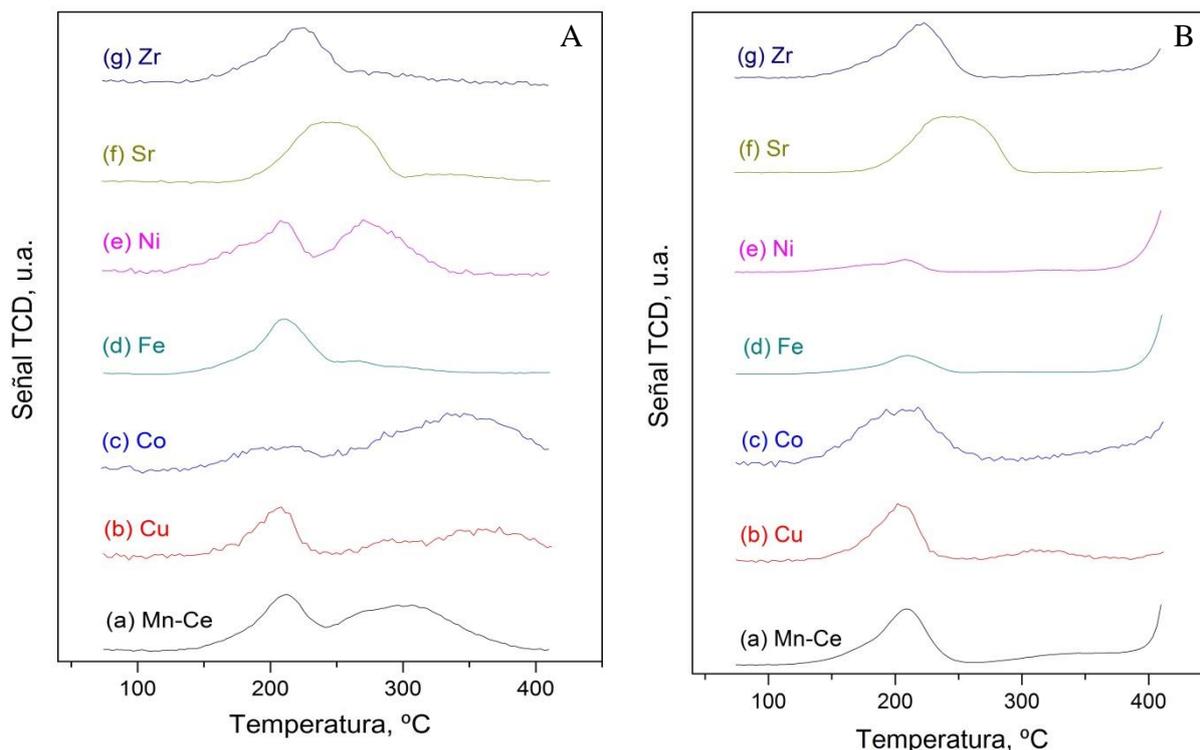


Figura 9. Señal TCD de A) NO y B) N₂O de (a) Mn-Ce, (b) Mn-Ce-Cu, (c) Mn-Ce-Co, (d) Mn-Ce-Fe, (e) Mn-Ce-Ni, (f) Mn-Ce-Sr y (g) Mn-Ce-Zr

En cuanto a los resultados de la Figura 9, la acidez presente en el catalizador de Mn-Ce está influenciada por la desorción de NO en el intervalo de temperaturas 200-300°C. Además, como se observa en la Figura 9B, a la temperatura de 200°C también se puede apreciar la desorción de N₂O, lo que indica que en este catalizador el NH₃ adsorbido ha reaccionado con el oxígeno superficial. Esto está en consonancia con el alto carácter oxidante de dicho catalizador, el cual es capaz de promover a bajas temperaturas la oxidación del NH₃ adsorbido.

El mismo comportamiento ha sido apreciado en los catalizadores dopados por Cu y Zr, observándose la desorción de NO y N₂O a la temperatura de 200°C asociado a la acidez de carácter intermedio. Sin embargo, el dopaje con ambos metales ha disminuido la desorción de NO a 300°C respecto al catalizador de referencia, la cual está relacionada con la acidez de mayor fortaleza.

En el caso del catalizador dopado con Co, parte de los compuestos desorbidos a la temperatura de 200°C corresponden con la desorción de N₂O principalmente, aunque también se desorbe en menor cantidad NO, tal y como se puede observar en la Figura 9A. Asimismo, a altas temperaturas (300-400°C) es cuando se aprecia una desorción de NO. Esto pone de manifiesto que el NH₃ inicialmente adsorbido ha reaccionado con el oxígeno que se encuentra en la superficie del catalizador.

Por otro lado, la acidez observada en el catalizador dopado con Ni se asemeja a la del Mn-Ce, ya que presenta desorción de NO a las temperaturas de 200°C y 300°C, ambas relacionadas con la acidez de mayor fortaleza de tipo Lewis. La adición de Fe elimina por completo la desorción de NO a altas temperaturas, por lo que la acidez presente en este catalizador sólo está influenciada por la desorción de NO a 200°C, favoreciendo la acidez de fuerza intermedia

como se puede ver en la Figura 9A. No obstante, ambos catalizadores se asemejan en que la desorción de N_2O es prácticamente nula.

Por último, hay que destacar que los perfiles de NO y N_2O obtenidos para el catalizador dopado con Sr son similares. La incorporación de este metal produce un desplazamiento de la desorción de NO y N_2O hacia mayores temperaturas (200-280°C), por lo que la desorción de NH_3 en este rango está únicamente asociada a centros de acidez de tipo Lewis.

A través de estos resultados, se ha podido comprobar que la acidez en todos los catalizadores está fuertemente asociada a la desorción de NO y N_2O , principalmente a 200°C y 300°C. Esto se asocia a la acidez de mayor fortaleza, por lo que la producción de los óxidos de nitrógeno está relacionada con una acidez que conlleve una adsorción más fuerte entre el catalizador y el gas.

4.2.- ACTIVIDAD CATALÍTICA

El objetivo principal de este apartado es evaluar la viabilidad de los catalizadores sintetizados, de modo que la reducción de NO_x y la oxidación del o-DCB tengan lugar simultáneamente y de la forma más eficiente posible.

La actividad catalítica se ha medido a través de la reacción mediante el procedimiento experimental descrito en el Apartado 3.4. Las condiciones de operación utilizadas han sido las mismas para todos los catalizadores, llevándose a cabo la reacción desde 100°C hasta 500°C.

4.2.1.- Evaluación del catalizador MnO_x - CeO_2 y sus dopantes para la eliminación simultánea de NO y o-DCB

Con objeto de analizar y determinar los catalizadores que ofrecen mejores resultados de conversión, se comparan los resultados obtenidos en cada caso. El rendimiento catalítico de los catalizadores ha sido medido mediante las conversiones de NO y o-DCB, las cuales se han calculado como la diferencia entre las concentraciones de entrada y salida de ambos compuestos a partir de las ecuaciones (3.3) y (3.4). En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos para el catalizador de Mn-Ce.

Como se puede observar en la Figura 10, la reducción de NO ocurre a temperaturas más bajas que la oxidación del o-DCB. Además, ambos contaminantes muestran conversiones superiores al 60% en el mismo rango de temperaturas (200-250°C), lo que es acorde con los estudios llevados a cabo en trabajos anteriores sobre la eliminación de ambos compuestos con el catalizador MnO_x - CeO_2 (Ibarbia, 2017). Este hecho indica que la reducción de NO_x y la oxidación del o-DCB conjunta, en este caso, sí es factible.

El perfil de NO muestra dos zonas claramente diferenciadas, destacando las altas conversiones (95%) durante el intervalo de temperaturas de 100-230°C. A temperaturas más altas, se observa una primera caída en la conversión de NO hasta 335°C. A partir de esta temperatura existe un pequeño tramo en el que la conversión se mantiene constante hasta aproximadamente 395°C, momento en el que la conversión vuelve a disminuir drásticamente. Esto evidencia la aparición de reacciones paralelas entre las que destacan la oxidación de NH_3 , principalmente (Roy y cols., 2009).

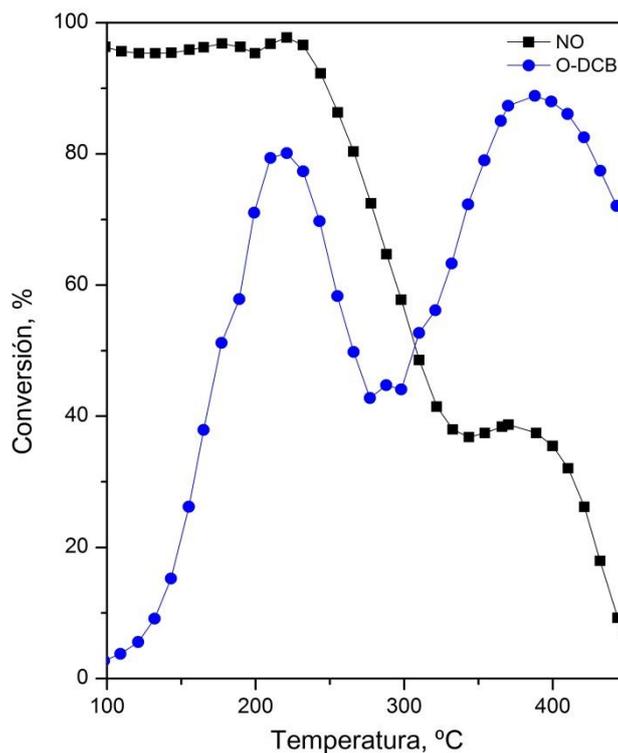


Figura 10. Evolución de la conversión de NO y de o-DCB del catalizador MnO_x-CeO_2

Por otro lado, la conversión de o-DCB se caracteriza por presentar un perfil en forma de S con dos picos a las temperaturas de 220°C y 390°C. En este caso, al mismo tiempo en que comienza la reacción tiene lugar un aumento brusco en la conversión, obteniéndose un máximo (80%) a 220°C. A medida que aumenta la temperatura, la conversión disminuye hasta 277°C, volviendo a aumentar los valores de conversión del o-DCB hasta valores cercanos al 90% a 385°C, temperatura a partir de la cual vuelve a disminuir la conversión.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la incorporación de los diferentes metales dopantes en el catalizador de Mn-Ce. En la Figura 11 se recogen los resultados de conversión de NO.

De forma general, los resultados de la Figura 11 destacan por su elevada conversión de NO a bajas temperaturas, obteniéndose conversiones superiores al 95% en el intervalo de temperaturas 100-170°C con todos los catalizadores. Sin embargo, a partir de esta temperatura se produce una bajada de conversión, la cual varía dependiendo del metal dopante utilizado. De acuerdo con esto, la incorporación de metales dopantes como el Fe, Ni y Sr en el catalizador de Mn-Ce permite ampliar la meseta de conversión máxima hacia temperaturas más altas (100-212°C). Por el contrario, el dopaje con Cu, Co y Zr resulta menos satisfactorio a bajas temperaturas, ya que se observa una clara tendencia descendente en la conversión a partir de 212°C. La adición de los metales dopantes delimita a su vez cuál es la temperatura mínima tras el descenso de la conversión, obteniendo en el punto más bajo diferentes valores de conversión, los cuales pueden variar desde el 55% para el caso del Cu hasta el 80% para el Sr.

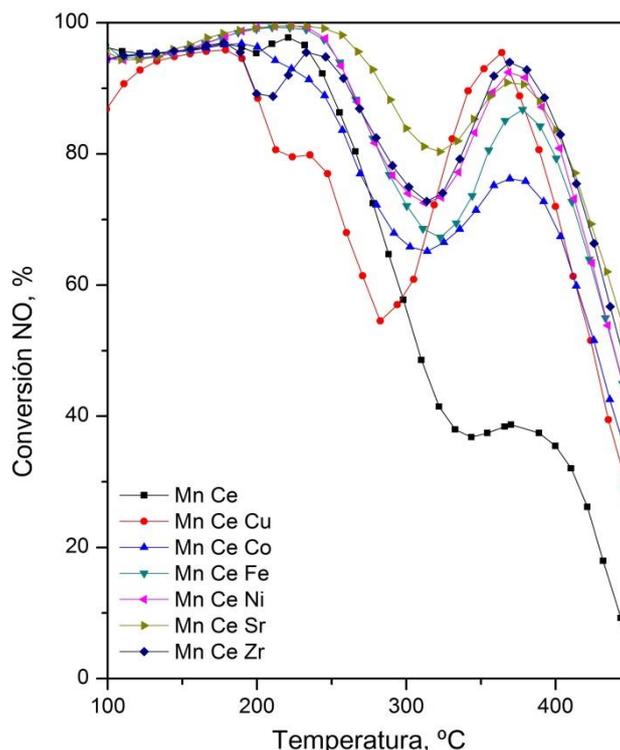


Figura 11. Evolución de la conversión de NO de los catalizadores másicos

No obstante, la incorporación de los diferentes metales dopantes provoca un nuevo aumento de la conversión de NO en el intervalo de temperaturas 300-370°C, mejorando los resultados obtenidos por el catalizador de Mn-Ce, los cuales decaen hasta finalizar la reacción. Este aumento permite obtener conversiones mayores del 75% en el intervalo de altas temperaturas, cuyo valor varía en función del metal dopante empleado, obteniendo conversiones del 90% o superiores con los metales Sr, Ni, Zr y Cu.

Tras este análisis, los catalizadores dopados con Sr, Ni e incluso Fe han mejorado el comportamiento catalítico del catalizador de Mn-Ce, ya que a bajas temperaturas permiten prolongar el intervalo donde se consiguen las conversiones más altas (~99%) frente a las obtenidas por el de referencia (96%). Por otro lado, un aspecto importante a destacar es el aumento de conversión que tiene lugar a altas temperaturas tras la incorporación de los metales dopantes. Como se observa en la Figura 10, la máxima conversión obtenida por el catalizador de referencia a altas temperaturas (370°C) es del 38%. Sin embargo, los catalizadores dopados han superado sustancialmente este valor, logrando conversiones más altas (>75%) en todo el rango de altas temperaturas.

Por otra parte, los resultados de conversión de o-DCB se muestran en la Figura 12.

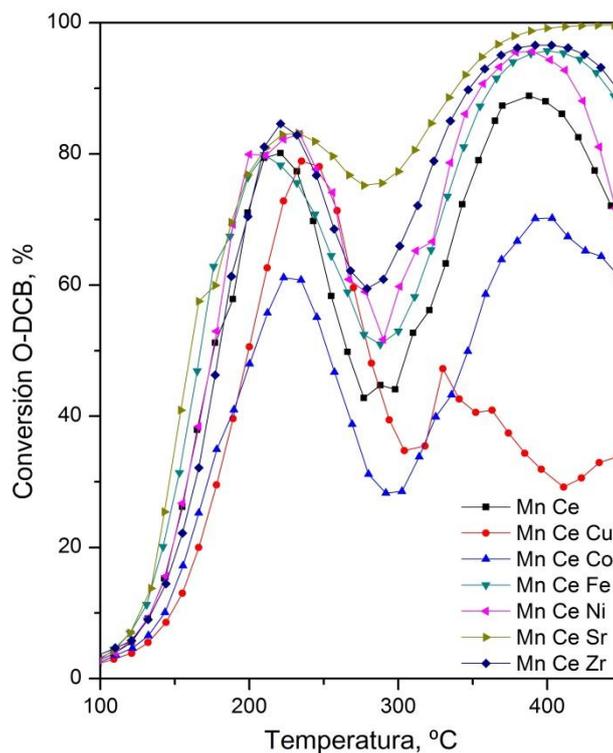


Figura 12. Evolución de la conversión de o-DCB de los catalizadores másicos

En cuanto a los resultados de la reacción de oxidación, la conversión de o-DCB resulta insignificante al inicio de la reacción, pero a medida que aumenta la temperatura los valores de conversión también adoptan una tendencia ascendente, obteniéndose un máximo a la temperatura de 220°C aproximadamente. Las conversiones que se han alcanzado a dicha temperatura varían en función del metal dopante, siendo los catalizadores dopados con Sr y Zr los que mayores valores de conversión presentan (84%) con respecto a la obtenida por el catalizador de Mn-Ce, la cual es bastante similar (80%). Temperaturas superiores producen un descenso de la conversión, mostrando los catalizadores dopados con Cu y Co los valores más bajos. Por el contrario, los demás catalizadores dopados presentan un descenso menos pronunciado que el catalizador de referencia, lo que conlleva mayores conversiones de o-DCB en un rango de temperatura intermedio (265-315°C). En este sentido, hay que destacar que el catalizador dopado con Sr muestra un descenso menos acentuado que el resto de catalizadores, logrando una conversión del 75% a la temperatura de 284°C. La disminución de la conversión se debe a un cambio en el mecanismo de reacción que favorece la oxidación parcial de o-DCB. Esto está en consonancia con el aumento de la concentración de CO y otros subproductos orgánicos en este rango de temperatura (Gallastegi Villa, 2016; Ibarbia, 2017), los cuales se comentarán más adelante.

Del mismo modo que ocurre en el catalizador de Mn-Ce, temperaturas superiores vuelven a producir un aumento de la conversión de o-DCB hasta 400°C aproximadamente, temperatura a partir de la cual se obtiene un nuevo máximo en la conversión. En este caso, todos los catalizadores dopados permiten alcanzar conversiones superiores (>96%) al de Mn-Ce (89%) a dicha temperatura, exceptuando el de Cu y Co. Finalmente, una vez superada la temperatura de 400°C tiene lugar una caída drástica en la conversión de o-DCB de todos los catalizadores, destacando el dopado con Sr, el cual mantiene los valores de conversión total hasta la temperatura final del experimento.

Una vez analizados los resultados de las Figuras 11 y 12, se corrobora que la reducción del NO ocurre a temperaturas más bajas que la oxidación del o-DCB, al igual que en el catalizador de Mn-Ce. Sin embargo, el Sr es el metal dopante que aporta las mejores propiedades a esta técnica catalítica y presenta los mejores resultados de conversión, superando durante toda la reacción los resultados del catalizador compuesto por Mn y Ce. De acuerdo con esto, en el intervalo 170-250°C se reduce el NO aproximadamente al 99% y el o-DCB se oxida con una conversión del 84%, lo que pone de manifiesto que en este rango de temperaturas la reducción simultánea de ambos contaminantes resulta eficaz con este catalizador.

4.2.2.- Identificación de reacciones secundarias

En trabajos anteriores (Finocchio y cols., 2011; Gallastegi Villa, 2016) se han estudiado las diferentes reacciones que conforman el proceso dDiNO_x, y la investigación sobre ello ha demostrado su efectividad consiguiendo resultados satisfactorios. Sin embargo, es evidente que durante la reducción del NO y la oxidación del o-DCB tienen lugar reacciones secundarias paralelamente. Estas reacciones pueden tener un impacto significativo en el rendimiento y selectividad del proceso y, por lo tanto es esencial identificarlas.

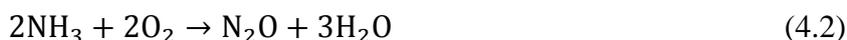
4.2.2.1.- Cuantificación de subproductos procedentes de la SCR

En la Figura 11 se ha podido observar que la reacción SCR no llega a ser completamente selectiva. La caída de conversión de NO a bajas y altas temperaturas es probablemente causada por reacciones secundarias. Por lo tanto, en este apartado se analizan los resultados y se determinan las reacciones que promueven la formación de subproductos conocidos, como el N₂O y NO₂.

La reacción entre el NO y el NH₃ también puede llevarse a cabo de un modo diferente a la SCR (Lietti, 2000), dando lugar al producto no deseado N₂O, de acuerdo con:



Además, el subproducto N₂O puede surgir de la oxidación del NH₃ con O₂ mediante la reacción:



Por otro lado, el propio NO sin la participación del NH₃ puede descomponerse dando lugar a N₂O, según las ecuaciones:



Las curvas de formación de este subproducto se observan en la Figura 13 y su tendencia puede dar algunas ideas sobre qué reacciones secundarias de las que se han mostrado pueden tener lugar durante el proceso dDiNO_x. En este sentido, Gallastegi-Villa (2016) demostró que con el catalizador comercial (VO_x/WO_x/TiO₂) una gran parte del N₂O detectado durante el proceso catalítico proviene de la oxidación de NH₃ (Ec. 4.2). Sin embargo, con el catalizador MnO_x-CeO₂ hay autores que observan la formación de este subproducto durante todo el rango de temperaturas (100-500°C), asociándolo tanto a la oxidación de NH₃ como a la reacción no

selectiva SCR (Ec. 4.1). De acuerdo con esto, a bajas temperaturas el N_2O generado surge preferentemente de la reacción SCR no selectiva, mientras que a altas temperaturas la formación mayoritaria de este subproducto se atribuye a la oxidación del NH_3 (Ibarbia, 2017; Niu y cols., 2019), lo que pone de manifiesto que las reacciones de descomposición de NO son insignificantes durante el proceso catalítico.

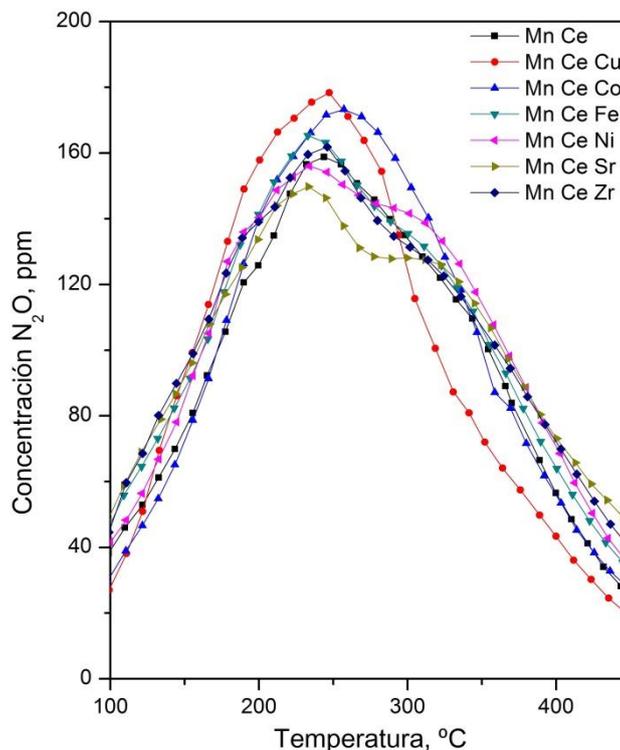


Figura 13. Evolución de la concentración de N_2O de los catalizadores másicos

En cuanto a los resultados obtenidos en la Figura 13, cabe destacar que prácticamente todos los catalizadores presentan el mismo perfil en cuanto a concentración de N_2O . De forma general, es en el intervalo de 200-300°C donde se alcanza la mayor concentración de subproducto, disminuyendo bruscamente por encima de esa temperatura la formación de N_2O .

Analizando los resultados del catalizador Mn-Ce, muestra una primera zona de formación en la cual se alcanzan los valores máximos de conversión de NO y, sin embargo, aún no se detecta la formación de N_2O en abundancia. A medida que avanza la reacción y aumenta la temperatura, se produce un fuerte incremento en la concentración de N_2O , pero es a 245°C donde se obtiene la mayor concentración de subproducto (158 ppm), produciéndose una fuerte caída en la concentración de N_2O una vez superada esa temperatura.

Catalizadores como los dopados con Cu, Co, Fe e incluso Zr presentan un perfil de concentración similar al catalizador tomado como referencia. En este caso, la introducción de los metales dopantes mencionados no disminuye los resultados obtenidos por el catalizador de Mn-Ce, ya que en el rango de temperaturas 200-300°C la concentración de N_2O supera los 158 ppm. El catalizador formado por Cu es el que obtiene mayor concentración de subproducto, seguido por el de Co, Fe y Zr. De igual forma que el resto de catalizadores, a partir de la temperatura donde se produce la máxima cantidad de N_2O , la concentración del subproducto disminuye de forma brusca hasta finalizar la reacción.

El Ni y el Sr demuestran ser, en este caso, los mejores metales dopantes en cuanto a niveles de concentración de N_2O . Son los dos únicos catalizadores en que, tras la incorporación del metal, consiguen mejorar los resultados del catalizador de referencia donde la temperatura es máxima. El comportamiento durante la reacción es similar al resto de catalizadores, generando valores de concentración de 156 ppm para el Ni y 149 ppm para el Sr en torno a la temperatura de 235°C.

Otro subproducto a tener en cuenta es el NO_2 , el cual puede ser formado por la oxidación de NO a partir de la ecuación:



En la Figura 14 se muestran los perfiles de concentración de subproducto NO_2 para cada uno de los catalizadores másicos.

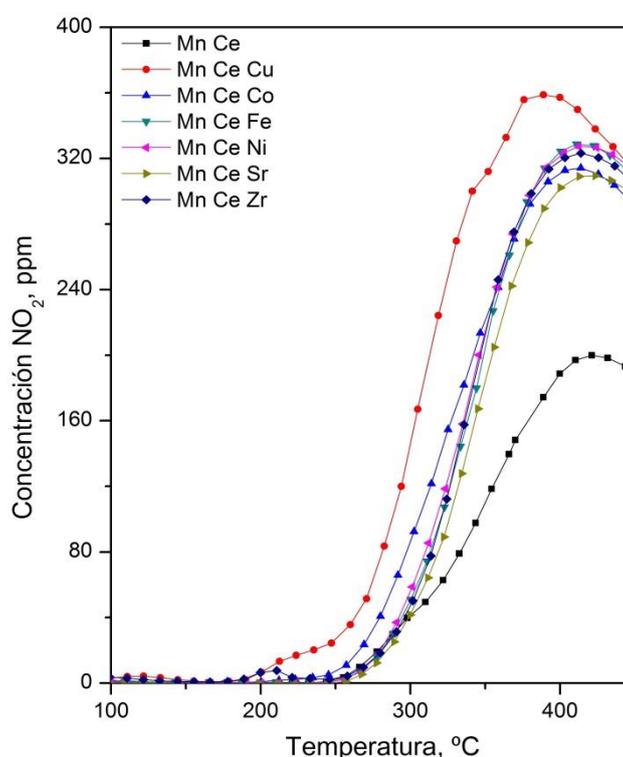


Figura 14. Evolución de la concentración de NO_2 de los catalizadores másicos

Tal y como se observa en la Figura 14, todos los catalizadores muestran un comportamiento bastante similar en cuanto a la evolución de la concentración de NO_2 . En este caso, hay que destacar que durante el intervalo de temperaturas 100-200°C la concentración de producto no deseado en todos los catalizadores es mínima, adoptando en todo este rango una conversión de NO del 95%. El NO_2 es el subproducto de reacción más abundante a altas temperaturas y su concentración crece repentinamente a partir de 250°C, exceptuando el catalizador dopado con Cu que lo hace a 200°C. Esto puede estar relacionado con la disminución en la conversión de NO , debido a que el NH_3 se consume en la reacción de oxidación formando NO_2 .

El perfil del catalizador Mn-Ce destaca por sus satisfactorios resultados en comparación con los demás catalizadores. Al inicio de la reacción, no se produce formación de NO_2 hasta alcanzar la temperatura de 250°C. A medida que aumenta la temperatura, existe un fuerte

crecimiento hasta alcanzar el punto más alto de concentración (197 ppm) a 421°C. Una vez superada esta temperatura, la formación de NO₂ adopta una tendencia descendente hasta el final del experimento.

La concentración de NO₂ varía en función del metal dopante incorporado en el catalizador de Mn-Ce. Los perfiles obtenidos por los catalizadores dopados con Co, Fe, Ni, Sr y Zr son similares, pero ninguno de ellos consigue mejorar los resultados del catalizador de referencia. En el caso del Fe, Ni y Zr, los valores máximos de concentración son 330, 325 y 322 ppm, respectivamente, a la temperatura de 414°C, mientras que los dopados con Co y Sr logran reducir de manera insignificante la concentración de NO₂ (314 y 309 ppm). Por otro lado, el catalizador dopado con Cu obtiene los peores resultados en cuanto a formación de NO₂, ya que a partir de 200°C la concentración de subproducto comienza a ascender, disminuyendo el intervalo de bajas temperaturas donde la formación de NO₂ es mínima. Además, este catalizador alcanza su valor máximo de concentración (357 ppm) a la temperatura de 387°C, resultando un dato elevado en comparación con el resto de catalizadores. Es por ello que el dopaje con este metal promueve la formación de NO₂, lo cual puede estar relacionado con las mejores propiedades redox obtenidas por TPR.

4.2.2.2.- Cuantificación de subproductos procedentes de la oxidación

El principal producto que proviene de la oxidación del o-DCB es el CO₂. En la Figura 15 se muestran los perfiles de formación del producto deseado para todos los catalizadores másicos.

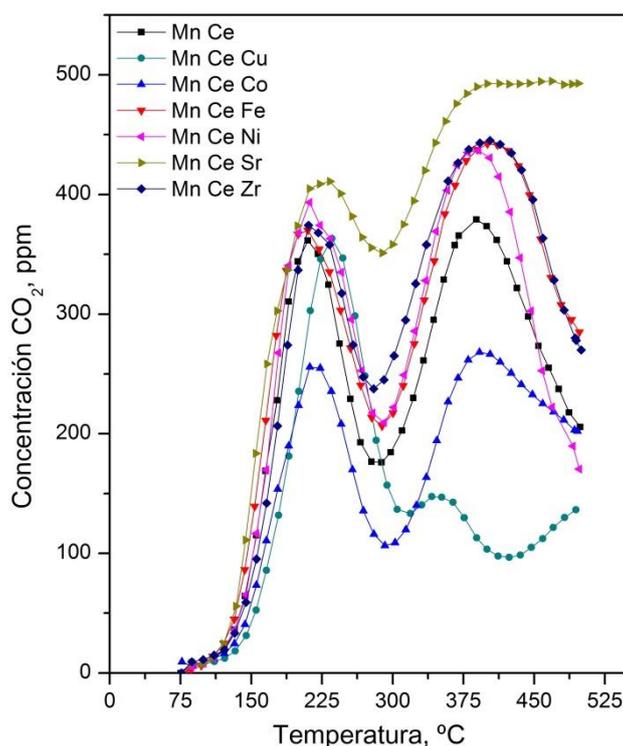


Figura 15. Evolución de la concentración de CO₂ de los catalizadores másicos

Tal y como se observa en la Figura 15, la reacción del o-DCB tiende a la oxidación completa, ya que se miden cantidades considerables de CO₂ durante la reacción y a la salida del reactor. Además, hay que destacar que la evolución de la concentración de CO₂ se asemeja al perfil de conversión de o-DCB (Figura 12).

En cuanto a los resultados del catalizador de Mn-Ce, una vez que la reacción ha sido iniciada se produce un aumento en la concentración de producto, generándose 361 ppm de CO_2 a 212°C . A medida que aumenta la temperatura, los resultados varían alcanzando los valores más bajos de concentración (176 ppm) a la temperatura de 283°C . Como es de esperar, en la zona donde se obtienen los mejores resultados de conversión de o-DCB se forman las mayores cantidades de CO_2 , llegando a valores de 389 ppm.

Los catalizadores dopados con Fe, Ni y Zr presentan un comportamiento catalítico bastante parecido en cuanto a formación de CO_2 . Estos catalizadores mejoran durante toda la reacción los resultados obtenidos por el de Mn-Ce, ya que tras el primer incremento de temperatura los valores de concentración de CO_2 son mayores que 361 ppm y a altas temperaturas, donde la conversión de o-DCB es máxima, se obtienen valores de aproximadamente 440 ppm de CO_2 . Sin embargo, los resultados obtenidos por el catalizador dopado con Co corroboran las bajas conversiones de o-DCB durante toda la reacción, ya que las concentraciones de CO_2 obtenidas en el rango de temperaturas $100\text{--}450^\circ\text{C}$ están muy por debajo a las del Mn-Ce. Lo mismo ocurre con el catalizador de Cu, obteniendo a altas temperaturas los valores más bajos de formación de CO_2 (96 ppm).

El dopaje con Sr ha promovido la oxidación completa de o-DCB de una forma más eficaz que el catalizador de Mn-Ce, obteniendo los mejores resultados de conversión y, por consiguiente, logrando elevadas concentraciones de CO_2 durante todo el experimento que se mantienen constantes hasta su finalización (495 ppm).

El principal subproducto que proviene de la oxidación parcial de o-DCB es el CO. En la Figura 16 se muestran los perfiles de formación de CO de todos los catalizadores másicos.

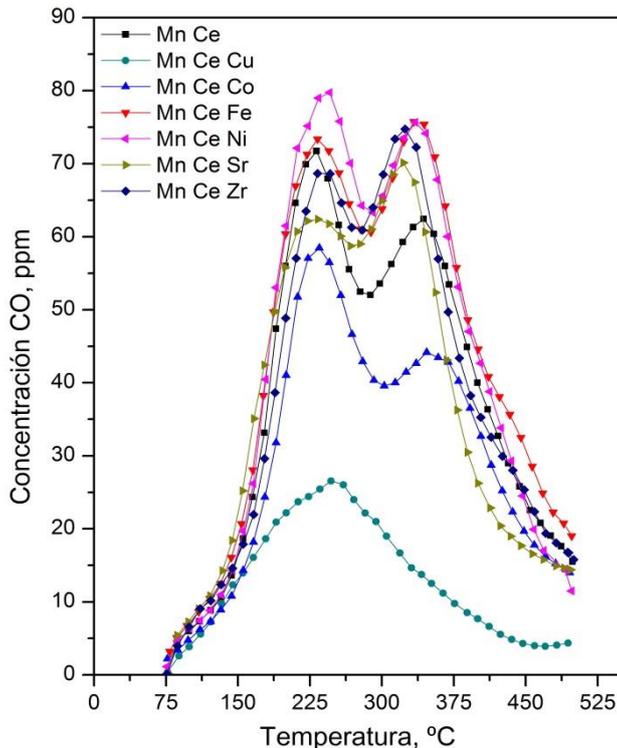


Figura 16. Evolución de la concentración de CO de los catalizadores másicos

Los perfiles de concentración de CO, cuyos resultados se observan en la Figura 16, muestran por lo general dos picos, uno a bajas temperaturas y otro a temperaturas más altas. El catalizador de Mn-Ce presenta el mayor valor de concentración (72 ppm) en el primer pico a la temperatura de 232°C, mientras que en el intervalo de temperaturas donde la oxidación es más eficaz, la formación de CO disminuye ligeramente (62 ppm) en el segundo pico a la temperatura de 345°C. No obstante, la concentración de CO varía dependiendo del metal dopante utilizado. A baja temperatura, se observa un comportamiento similar entre los catalizadores, aunque destacan negativamente los dopados con Fe y Ni al producir una mayor cantidad de CO que el catalizador de referencia. Sin embargo, el dopaje con Sr y Zr permite reducir la concentración de CO a 235°C con respecto al de Mn-Ce, favoreciendo así la oxidación total. En el caso del Co, también permite obtener concentraciones de CO más bajas (58 ppm), lo cual está relacionado con la baja conversión de o-DCB más que por su efecto promotor.

Por otro lado, a altas temperaturas todos los catalizadores producen mayor concentración de CO que el de referencia, exceptuando los dopados con Cu y Co que consiguen reducir significativamente los valores del Mn-Ce. Las altas concentraciones se deben a que los respectivos metales dopantes permiten aumentar la conversión de o-DCB, y en consecuencia la concentración de CO. Por último, hay que destacar que el catalizador dopado con Cu es el único que adopta un perfil totalmente diferente al resto, con un único pico a la temperatura de 250°C y produciendo concentraciones de CO muy pequeñas durante toda la reacción.

En la Figura 17 se muestran los resultados obtenidos para los subproductos orgánicos clorados formados durante la reacción de oxidación.

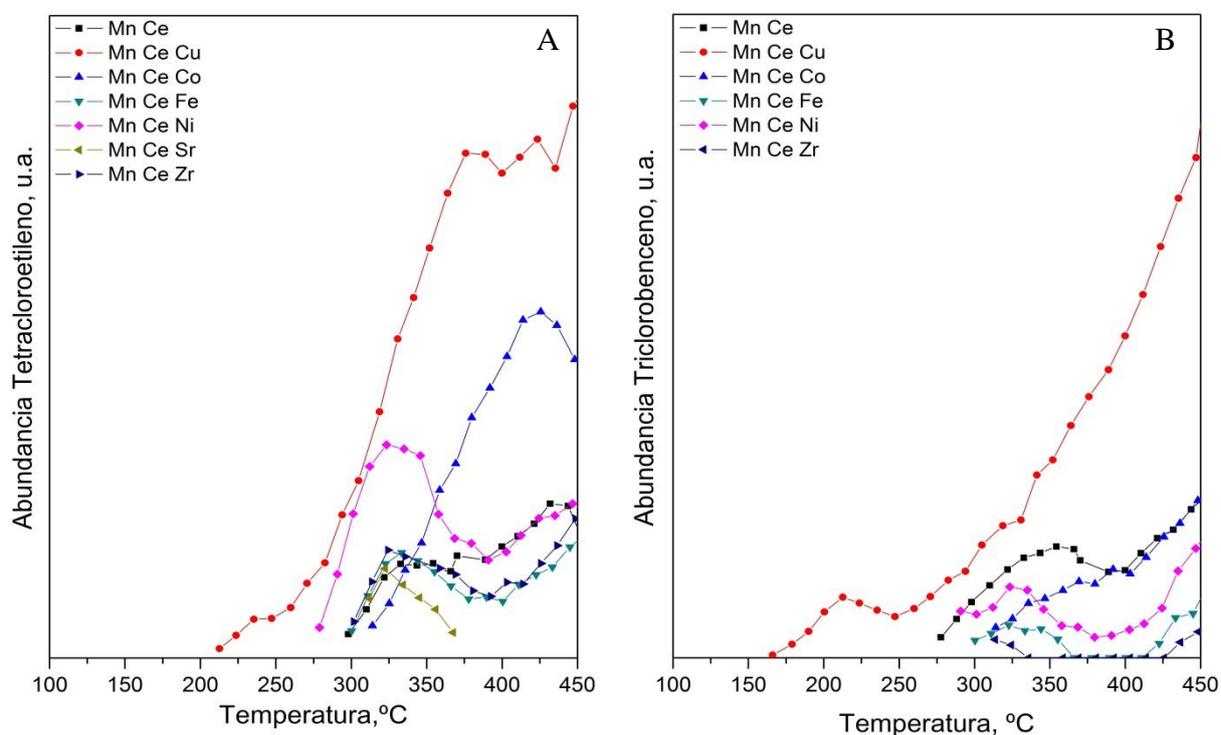


Figura 17. Abundancia generada de A) Tetracloroetileno y B) Triclorobenceno por los catalizadores másicos

Tal y como se observa en la Figura 17, todos los catalizadores generan cantidades de tetracloroetileno y triclorobenceno a altas temperaturas. La formación de estos subproductos comienza en la segunda subida de conversión de la reacción de oxidación (Figura 12). Esto sugiere que en dichas condiciones se produce un cambio en el mecanismo de reacción, favoreciendo la oxidación a través de una ruta que implica un mayor número de subproductos intermedios.

La formación de estos subproductos orgánicos clorados varía en función del metal dopante utilizado. En este sentido, el dopaje con Sr ha resultado totalmente satisfactorio en cuanto a formación de subproductos clorados, generando en el caso de tetracloroetileno una pequeña cantidad en el intervalo de temperaturas 310-370°C, mientras que de triclorobenceno no se observa formación alguna. Esto concuerda con los resultados obtenidos en la Figura 12, ya que a altas temperaturas el catalizador dopado con Sr alcanza valores de conversión de o-DCB del 99% hasta finalizar la reacción.

Por otro lado, en la Figura 17A, hay que destacar el dopaje con Fe y Zr, ya que son los dos únicos catalizadores, junto con el de Sr, que consiguen reducir la cantidad de tetracloroetileno generada a altas temperaturas. Sin embargo, los catalizadores dopados con Cu, Co y Ni producen cantidades considerables con respecto al catalizador de referencia, destacando el Cu, que comienza a generar pequeñas cantidades de tetracloroetileno a 210°C, temperatura a partir de la cual adquiere una tendencia ascendente, originando cantidades de subproducto muy superiores en comparación con el resto de catalizadores. En cuanto a la formación de triclorobenceno, cuyos resultados se observan en la Figura 17B, el dopaje con Co, Fe, Ni y Zr ha resultado exitoso, ya que se mejoran los resultados del Mn-Ce. Por el contrario, el catalizador dopado con Cu vuelve a mostrar los peores resultados, ya que las cantidades de producto no deseado comienzan a aumentar considerablemente a partir de 170°C hasta finalizar el experimento, lo que coincide con las bajas conversiones de o-DCB obtenidas a altas temperaturas.

5.- CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se establecen las siguientes conclusiones:

- El método de co-precipitación empleando carbonato sódico como agente precipitante, ha resultado adecuado para la síntesis de los catalizadores compuestos por Mn y Ce dopados con los diferentes metales (Cu, Co, Fe, Ni, Sr y Zr) y con las concentraciones deseadas (80/10/10).
- Tras los ensayos de actividad catalítica se ha comprobado que el dopaje con algunos metales (Cu, Co) empeora el comportamiento con respecto al catalizador de referencia, mientras que otros (Fe, Ni, Sr y Zr) mejoran notablemente en términos de conversión y formación de subproductos.
- La incorporación de Sr ha resultado el mejor dopaje, ya que se obtienen resultados satisfactorios en la eliminación de ambos compuestos con respecto al catalizador de referencia. La reducción de NO se ha visto favorecida con este catalizador ya que a bajas temperaturas (170-250°C) permite prolongar el intervalo donde se consiguen las conversiones más altas (~99%) frente a las obtenidas por el de Mn-Ce (96%). Lo mismo ocurre en la oxidación del o-DCB, ya que se obtienen conversiones bastante similares (84%) a las del catalizador de referencia en el intervalo de bajas temperaturas y además, se ve altamente favorecida a altas temperaturas (350-450°C), logrando conversiones superiores al 96% con una tendencia constante hasta finalizar la reacción.
- La formación de subproductos procedentes tanto de la SCR como de la oxidación ha variado en función del metal dopante utilizado. El catalizador dopado con Sr ha conseguido disminuir ligeramente la concentración de N₂O con respecto al catalizador de Mn y Ce. Sin embargo, en el caso del NO₂ la producción no se ha visto mejorada, sino que ha aumentado ampliamente a altas temperaturas (>280°C). Por otro lado, se concluye que la reacción del o-DCB tiende a la oxidación completa con dicho catalizador, ya que se producen cantidades considerables de CO₂ con respecto al catalizador de Mn-Ce. Paralelamente a ese incremento en la producción de CO₂, también aumenta la concentración de CO, aunque esto está relacionado con el aumento de la conversión de o-DCB. En cuanto a la formación de subproductos orgánicos, el dopaje con Sr ha resultado de nuevo muy satisfactorio, destacando la ausencia de triclorobenceno y la baja producción de tetracloroetileno a 310-370°C. Esto indica que la adición de Sr a altas temperaturas favorece el mecanismo de oxidación total del o-DCB en comparación con el resto de catalizadores, en los cuales sí se observa una producción considerable de subproductos.
- La caracterización de los catalizadores está relacionada con la mejora de la actividad catalítica. El mejor comportamiento en cuanto a conversión de NO y o-DCB se ha dado con aquellos catalizadores que mayor superficie específica presentan así como también del volumen de poros (Sr, Ni, Fe). Estos mismos catalizadores han mostrado un mayor consumo de H₂ que el catalizador de referencia, lo que pone de manifiesto la mejora de las propiedades redox. En base a la cristalinidad, el catalizador dopado con Sr ha mostrado una fase de óxido mixto entre el Mn y el Sr, evitando así la segregación de óxidos de manganeso, tal y como se observa en el resto de catalizadores. Esto ha proporcionado un catalizador con estructuras cristalinas muy diferentes, lo que indica que dicha especie tiene propiedades excelentes en las reacciones de oxidación, estando a su vez relacionado con que el Sr haya sido el catalizador con mayor acidez.

6.- NOMENCLATURA

Acrónimos

ADM	Anhídrido dicloromaleico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CEM	Controlador y Mezclador Evaporador
COV	Compuesto Orgánico Volátil
CTO	Catalytic Total Oxidation, Oxidación Catalítica Total
dDiNO _x	Proceso de destrucción simultánea de dioxinas y NO _x
DRX	Difracción de Rayos X
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectroscopía de Masas
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, Velocidad Espacial de los Gases
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ICDD	International Centre for Diffraction Data
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NSCR	Non Selective Catalytic Reduction, Reducción Catalítica No Selectiva
o-DCB	1,2-diclorobenceno
PCDD	Policlorodibenzodioxinas, Dioxinas
PCDF	Policlorodibenzofuranos, Furanos
PDF	Powder Diffraction File
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
SCR	Selective Catalytic Reduction, Reducción Catalítica Selectiva
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TPD	Desorción a Temperatura Programada
TPR	Reducción a temperatura Programada

Variables

C_A	Concentración de reactivo, ppm
d_p	Diámetro de partícula del catalizador, mm
K	Factor de forma de los cristales
$Q_{alimentación}$	Caudal de gas de alimentación al reactor, L _N /min

P/P_0	Presión relativa, adimensional
R_{Split}	Relación de Split del GC-MS, adimensional
S_{BET}	Superficie Específica BET, m^2/g
T	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$
V_{loop}	Volumen del inyector del GC-MS, mL
W	Masa de catalizador utilizada en reacción, g
X_A	Conversión de reactivo, %

Símbolos griegos

β	Anchura media altura, m
θ	Ángulo de incidencia, $^{\circ}$
λ	Longitud de onda, nm
ρ	Densidad, g/L
ζ	Tamaño de cristal, m

7.- BIBLIOGRAFÍA

- Albonetti, S., Blasioli, S., Bonelli, R., Mengou, J. E., Scirè, S., & Trifirò, F., 2008. The role of acidity in the decomposition of 1,2-dichlorobenzene over TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 341, 18–25.
- Bertinchamps, F., Treinen, M., Eloy, P., Dos Santos, A. M., Mestdagh, M. M., & Gaigneaux, E. M., 2007. Understanding the activation mechanism induced by NO_x on the performances of VO_x/TiO₂ based catalysts in the total oxidation of chlorinated VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 360–369.
- Boningari, T., Pappas, D. K., & Smirniotis, P. G., 2018. Metal oxide-confined interweaved titania nanotubes M/TNT (M=Mn, Cu, Ce, Fe, V, Cr, and Co) for the selective catalytic reduction of NO_x in the presence of excess oxygen. *Journal of Catalysis*, 365, 320–333.
- Buekens, A., & Huang, H., 1998. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. *Journal of Hazardous Materials*, 62, 1–33.
- Bukhtiyarova, M. V, Ivanova, A. S., Plyasova, L. M., Litvak, G. S., Rogov, V. A., Kaichev, V. V, Polukhina, I. A., 2009. Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia on Mn (Fe)-substituted Sr (La) aluminates. *Applied Catalysis A: General*, 357, 193–205.
- Bukhtiyarova, M. V, Ivanova, A. S., Slavinskaya, E. M., Plyasova, L. M., Kaichev, V. V, & Kuznetsov, P. A., 2010. Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia on substituted strontium ferrites. *Applied Catalysis A: General*, 384, 230–240.
- Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., & Berti, F., 1998. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO(x) by ammonia over oxide catalysts: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, 1–36.
- Cui, M., Li, Y., Wang, X., Wang, J., & Shen, M., 2013. Effect of preparation method on MnO_x-CeO₂ catalysts for NO oxidation. *Journal of Rare Earths*, 31, 572–576.
- Dai, Y., Wang, X., Dai, Q., & Li, D., 2012. Effect of Ce and La on the structure and activity of MnO_x catalyst in catalytic combustion of chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 141–149.
- Debecker, D. P., Bertinchamps, F., Blangenois, N., Eloy, P., & Gaigneaux, E. M., 2007. 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 223–232.
- Dvořák, R., Chlápek, P., Jecha, D., Puchýř, R., & Stehlík, P., 2010. New approach to common removal of dioxins and NO_x as a contribution to environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, 18, 881–888.
- Faraldos, M., & Goberna, C., 2012. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 2 edn. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
- Finocchio, E., Ramis, G., & Busca, G., 2011. A study on catalytic combustion of

chlorobenzenes. *Catalysis Today*, 169, 3–9.

Forzatti, P., Nova, I., Tronconi, E., Kustov, A., & Reimer, J., 2012. Effect of operating variables on the enhanced SCR reaction over a commercial $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for stationary applications. *Catalysis Today*, 184, 153–159.

Gallastegi Villa, M., 2016. Viability of $VO_x/WO_x/TiO_2$ and alternative catalyst for the simultaneous abatement of NO_x and PCDD/Fs from MWI plant combustion gases. PhD Dissertation. UPV/EHU Leioa.

Gao, F., Tang, X., Yi, H., Li, J., Zhao, S., Wang, J., Li, C., 2017. Promotional mechanisms of activity and SO_2 tolerance of Co-or Ni-doped MnO_x-CeO_2 catalysts for SCR of NO_x with NH_3 at low temperature. *Chemical Engineering Journal*. 12, 122–127.

Gao, F., Tang, X., Yi, H., Zhao, S., Li, C., Li, J., Meng, X., 2017. A Review on Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3 over Mn-Based Catalysts at Low Temperatures: Catalysts, Mechanisms, Kinetics and DFT Calculations. *Chemical Engineering Journal*. 25, 202–207.

Goemans, M., Clarysse, P., Joannès, J., Clercq, P., Lenaerts, S., Matthys, K., & Boels, K., 2004. Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation. *Chemosphere*, 54, 1357–1365.

<http://eur-lex.europa.eu>

Acceso verificado (25/04/2019)

Ibarbia, A., 2017. MnO_x-CeO_2 as an alternative catalyst for the simultaneous abatement of NO_x and PCDD/Fs from MSW treatment plants. Trabajo Fin de Grado, UPV/EHU Leioa.

John, L., Yang, Q., Li, W., Chen, Z., Guang, J., Guo, D., Li, X., 2017. Ceria modified $FeMnO_x$ —Enhanced performance and sulphur resistance for low-temperature SCR of NO_x . *Applied Catalysis B, Environmental*, 206, 203–215.

Jones, J., & Ross, J. R. H., 1997. The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases. *Catalysis Today*, 35, 97–105.

Kang, M., Park, E. D., Kim, J. M., & Yie, J. E., 2007. Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH_3 at low temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 327, 261–269.

Kang, M., Yeon, T. H., Park, E. D., Yie, J. E., & Kim, J. M., 2006. Novel MnO_x catalysts for NO reduction at low temperature with ammonia. *Catalysis Letters*, 106, 77–80.

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

Li, F., Xie, J., Qi, K., Gong, P., & He, F., 2018. Evaluating the Intermetallic Interaction of Fe or Cu Doped Mn/TiO_2 Catalysts: SCR Activity and Sulfur Tolerance. *Catalysis Letters*, 42, 67–72.

- Li, S., Zhu, H., Qin, Z., Zhang, Y., & Wang, G., 2018. Catalytic Performance of Gold Supported on Mn, Fe and Ni Doped Ceria in the Preferential. *Applied Catalysis A: General*, 24, 12–18.
- Li, Y., Li, G., Lu, Y., Hao, W., Wei, Z., Liu, J., & Zhang, Y., 2018. Denitrification performance of non-pitch coal-based activated coke by the introduction of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_x\text{-M}$ (FeO_x , CoO_x) at low temperature. *Applied Catalysis A: General*, 445, 21–28.
- Lietti, L., Nova, I., & Forzatti, P., 2000. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 over TiO_2 -supported $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 12, 111–112.
- Liu, C., Shi, J. W., Gao, C., & Niu, C., 2016. Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : A review. *Applied Catalysis A: General*, 522, 54–69.
- Liu, Y., Jia, L., Lin, Y., Zhao, Y., Sun, L., & Ma, H., 2018. Catalytic Combustion of Toluene over Cu–Mn Mixed Oxide Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 51, 769–777.
- Machida, M., Uto, M., Kurogi, D., & Kijima, T., 2000. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Binary Oxides for Catalytic NO_x Sorption at Low Temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 58, 3158–3164.
- McKay, G., 2002. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chemical Engineering Journal*, 86, 343–368.
- Park, T. S., Jeong, S. K., Hong, S. H., & Hong, S. C., 2002. Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH_3 over Natural Manganese Ore at Low Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 4491–4495.
- Qi, G., Yang, R. T., & Chang, R., 2004. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 93–106.
- Roy, S., Hegde, M. S., & Madras, G., 2009. Catalysis for NO_x abatement. *Applied Energy*, 86, 2283–2297.
- Sánchez, J., 2019. Efecto del método de preparación en catalizadores basados en óxidos mixtos de Mn y Ce para el proceso de NO_x . Trabajo Fin de Grado, UPV/EHU Leioa.
- Shen, B., Zhang, X., Ma, H., Yao, Y., & Liu, T., 2013. A comparative study of Mn/CeO_2 , Mn/ZrO_2 and Mn/Ce-ZrO_2 for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 in the presence of SO_2 and H_2O . *Applied Catalysis A: General*, 2, 15–20.
- Skalska, K., Miller, J. S., & Ledakowicz, S., 2010. Trends in NO_x abatement: A review. *Science of the Total Environment*, 408, 3976–3989.
- Tang, X., Li, J., Sun, L., & Hao, J., 2010. Origination of N_2O from NO reduction by NH_3 over $\beta\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 156–162.
- Thirupathi, B., & Smirniotis, P. G., 2011. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO_2 catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH_3 at low-

- temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 110, 195–206.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051–1069.
- Van Caneghem, J., De Greef, J., Block, C., & Vandecasteele, C., 2016. 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. *Journal of Cleaner Production*, 112, 4452–4460.
- Wachs, I. E., Briand, L. E., Jehng, J.-M., Burcham, L., & Gao, X., 2010. ChemInform Abstract: Molecular Structure and Reactivity of the Group V Metal Oxides. *ChemInform*, 31, 4-11.
- Wang, H. C., Hwang, J. F., Chi, K. H., & Chang, M. B., 2007. Formation and removal of PCDD/Fs in a municipal waste incinerator during different operating periods. *Chemosphere*, 67, 177–184.
- Yang, J., Su, Z., Ren, S., Long, H., Kong, M., & Jiang, L., 2019. Low-temperature SCR of NO with NH₃ over biomass char supported highly dispersed Mn e Ce mixed oxides. *Journal of the Energy Institute*, 92, 883–891.
- Yao, X., Ma, K., Zou, W., He, S., An, J., Yang, F., & Dong, L., 2017a. Influence of preparation methods on the physicochemical properties and catalytic performance of MnO_x-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperature. *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 146–159.
- Yao, X., Ma, K., Zou, W., He, S., An, J., Yang, F., & Dong, L., 2017b. Influence of preparation methods on the physicochemical properties and catalytic performance of MnO_x-CeO₂ catalysts for NH₃-SCR at low temperature. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 38, 146–159.