

---

Reducción de  $\text{NO}_x$  en efluentes gaseosos  
mediante materiales de potasio/carbón  
conformados. Desarrollo de un modelo  
cinético.

Agustín Bueno López

**Tesis de Doctorado**

**Facultad:** Ciencias

**Directores:** Dra. Avelina García García  
Dr. José Antonio Caballero Suárez

**2002**

---

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE**



*Departamento de Química Inorgánica*

**Reducción de NO<sub>x</sub> en efluentes gaseosos mediante materiales de potasio/carbón conformados. Desarrollo de un modelo cinético.**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

**Agustín Bueno López**

Directores del trabajo:

Avelina García García  
Prof. Titular Interina de Química Inorgánica.

José Antonio Caballero Suárez  
Prof. Titular de Ingeniería Química.

Alicante

Alicante, 2002.  
Septiembre 2002

*A mi familia.  
A los de siempre.*

**Agradecimientos:**

*“Toda persona en la vida debe plantar un árbol, escribir un libro y tener un hijo”.*

Yo he decidido empezar por el libro, si se me permite considerar esta Memoria como tal. Sin embargo, tal vez el árbol, pero ni el libro, ni por supuesto el hijo, son empresas que se acometan en solitario. Éste, mi libro, no es una excepción. Me gustaría, por lo tanto, dedicar las primeras líneas de la Memoria - paradójicamente las últimas que escribo - a recordar lo muy agradecido que os estoy a los que habéis compartido, de un modo u otro, estos años de trabajo.

En primer lugar me gustaría dar las gracias a la Dra. Avelina García García - mi Avelina – por la apuesta que hizo conmigo, sin dudarle un instante, cuando llegó el momento de embarcarse en este proyecto. Fueron momentos difíciles, fue una apuesta arriesgada. Gracias por hacer de mi trabajo nuestro trabajo, de mi ilusión nuestra ilusión, de mi Memoria nuestra Memoria. Gracias por la inversión de tiempo y energía en la ardua etapa final de plasmar en palabras y dar coherencia al sinfín de números salidos del laboratorio. Me cuesta imaginar el camino recorrido sin verte junto a mi codo con codo. Gracias por esto y más, gracias por ser como eres.

Gracias al Dr. José Antonio Caballero Suárez – Chicho – por implicarse en el proyecto. Gracias por enseñarme una faceta de la ciencia complementaria, enriquecedora y para mi desconocida, y por las muchas horas delante del ordenador.

Gracias al Dr. Ángel Linares Solano y a la Dra. Concepción Salinas Martínez de Lecea - Ángel y Conchi, Conchi y Ángel – por darme la oportunidad de formarme en este equipo de trabajo. Gracias por tirar con tanta fuerza. Gracias por ser modelos a seguir tanto a nivel profesional como personal, por no olvidar la parte humana de los que os rodean, especialmente de los que más lo necesitan. Gracias por los buenos momentos lejos de casa.

Gracias a los que habéis “cohabitado” conmigo en el *Racó de Becaris* durante tantos y tantos días y alguna noche, por hacer que lo cotidiano sea llevadero. Gracias por los buenos ratos cerca y lejos de la ciencia.

Gracias, muchas gracias, Lola, por haber sido un estímulo, un ejemplo admirable e inimitable. Gracias por lo mucho compartido, por las muchas alegrías, por lo mucho vivido.

Gracias al Colegio Nazaret por facilitarme el compaginar mis obligaciones docentes con mi inquietud investigadora pero gracias, ante todo, por haberme enseñado muchas cosas importantes que no pueden aprenderse de los libros.

Gracias a Cristina – *La Cristi de Villena* – por hacerme ver el Medio Ambiente, la lucha por dejar el mundo algo mejor de los que lo hemos encontrado, como algo más que el tópico con el que empiezan muchos de los artículos científicos. Gracias por las cervezas, las que nos tomamos y las que nos debemos.

Gracias *a los de siempre* por hacerme sentir orgulloso de vosotros, por obligarme a bajar de vez en cuando al mundo real, por hacerme sentir cerca, lo estéis o no. Gracias por vuestra incondicionalidad.

Por último, gracias a mi familia del mismo modo incondicional. Gracias a los más veteranos por haberme dejado como rica herencia formación académica y humana con la que enfrentarme a la vida con dignidad. A los que venís detrás, gracias por ser tantos, tan especiales y tan importantes.

A todos, sinceramente, gracias.

## ÍNDICE

---

## Índice

Estructura general de la Tesis .....	1
Capítulo 1    Introducción general .....	7
Capítulo 2    Reducción de NO <sub>x</sub> con carbón. Revisión bibliográfica .....	23
Capítulo 3    Materiales y técnicas experimentales .....	53
Capítulo 4    Reducción de NO <sub>x</sub> con briquetas de potasio/carbón conformadas con resina de fenol formaldehído. Influencia de la presencia de aglomerantes.....	81
Capítulo 5    Reducción de NO <sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón. Influencia del porcentaje de potasio a diferentes temperaturas de reacción .....	115
Capítulo 6    Análisis cinético de la reducción de NO <sub>x</sub> con carbón catalizada por potasio. Influencia de la PNO <sub>x</sub> y del tiempo de residencia .....	145
Capítulo 7    Desarrollo de un modelo cinético para el proceso de reducción de NO <sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón. Discusión del mecanismo de reacción .....	171
Capítulo 8    Reducción de NO <sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón. Influencia del CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O y SO <sub>2</sub> .....	207
Capítulo 9    Diseño de un sistema en doble lecho para la eliminación conjunta de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> .....	271
Capítulo 10    Conclusiones generales .....	299

## **ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS**



## **ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS.**

Esta memoria de tesis está estructurada en diez capítulos. El primero (Capítulo 1) está dedicado a la presentación de una introducción general. En el segundo (Capítulo 2) se lleva a cabo una revisión bibliográfica sobre la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón, y en el tercero (Capítulo 3) se exponen las técnicas experimentales y materiales empleados en esta investigación. Los siguientes seis capítulos (Capítulos 4 a 9) se dedican a la presentación y discusión de resultados experimentales, y en el último capítulo de la memoria (Capítulo 10) se resumen las conclusiones más relevantes de este estudio. Los capítulos dedicados a la presentación y discusión de resultados podrían agruparse en tres bloques con cierta entidad. En el primero de ellos (Capítulos 4 y 5) se estudian principalmente variables relacionadas con la preparación de las muestras y su efecto sobre la reducción de  $\text{NO}_x$  en atmósferas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  a diferentes temperaturas de reacción. En los Capítulos 6 y 7, que conformarían el segundo bloque, se analizan aspectos de tipo cinético y mecanístico del proceso en estas mismas atmósferas. En un tercer bloque (Capítulos 8 y 9) se emplean mezclas gaseosas multicomponentes más complejas con uno o varios de los siguientes gases:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ , además de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ .

Más detalladamente, el contenido de cada uno de los capítulos es el que se describe a continuación:

### **Capítulo 1. Introducción general.**

En este primer capítulo se discute la problemática medioambiental derivada de la emisión de  $\text{NO}_x$  a la atmósfera y se resumen los procesos más importante empleados hoy en día para la eliminación de estos contaminantes en corrientes gaseosas generadas en fuentes estacionarias. A continuación se realiza una retrospectiva sobre el trabajo desarrollado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante en la línea de investigación en la que se enmarca esta memoria de tesis, la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón, y se exponen los objetivos generales y estructura de la memoria.

### **Capítulo 2. Reducción de $\text{NO}_x$ con carbón. Revisión bibliográfica.**

En el segundo capítulo se presenta una revisión de la bibliografía publicada más relevante relacionada con el tema de esta memoria, asentando las bases para la posterior lectura y comprensión de los capítulos dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales. En esta revisión se discuten los mecanismos propuestos para la reacción NO-carbón no catalizada y catalizada, la influencia de otros

gases sobre dicha reacción y el efecto que tienen ciertas variables como la porosidad del carbón, su rango y materia mineral, su tamaño de partícula o la temperatura de pirólisis.

### **Capítulo 3. Materiales y técnicas experimentales.**

En el tercer capítulo se describe el proceso de preparación de las principales muestras empleadas en este trabajo de investigación así como las materias primas utilizadas en su preparación (carbón mineral, hidróxido potásico y solución de ácidos húmicos), incluyéndose datos relativos a su caracterización. También se describen las diferentes técnicas y dispositivos experimentales empleados en este trabajo para la caracterización de las muestras y para el estudio de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón.

### **Capítulo 4. Reducción de $\text{NO}_x$ con briquetas de potasio/carbón conformadas con resina de fenol formaldehído. Influencia de la presencia de aglomerantes.**

En el cuarto capítulo, primero de los dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales, se estudia la reducción de  $\text{NO}_x$  con briquetas conformadas con un aglomerante (resina de fenol formaldehído) de uso más habitual que el ácido húmico, analizando la influencia de ciertas variables de preparación de las briquetas como la temperatura de pirólisis o el contenido en potasio. Comparando la actividad de estas briquetas con la de pellets conformados con ácido húmico así como con mezclas potasio/carbón sin aglomerante, se analiza la influencia que tienen los aglomerantes sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada por potasio.

En la revista especializada *Energy & Fuels* se ha publicado recientemente la mayor parte del contenido de este capítulo con el siguiente título y referencia:

*“Low cost char briquettes potassium containing for  $\text{NO}_x$  reduction”*. (A. Bueno López, A. García García, C. Salinas Martínez de Lecea, C. McRae C. y C.E. Snape. *Energy Fuels* **16**, 997 (2002)).

## Capítulo 5. Reducción de NO<sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón. Influencia del porcentaje de potasio a diferentes temperaturas de reacción.

En el quinto capítulo se analiza la influencia sobre la reacción NO<sub>x</sub>-carbón de dos variables decisivas como son el porcentaje de potasio y la temperatura de reacción. Los resultados han permitido encontrar un porcentaje óptimo de catalizador en los pellets así como acotar un intervalo de temperaturas útil (*ventana de reactividad*) para llevar a cabo la reducción de NO<sub>x</sub> con dichos pellets.

El contenido de este capítulo ha sido incluido en dos publicaciones complementarias con los siguientes títulos y referencias:

- “NO<sub>x</sub> reduction by potassium containing coal-pellets. Discussing lifetime test profiles”. (A. Bueno López, A. García García y A. Linares Solano. *Fuel Proc. Technol.* **77**, 301 (2002)).
- “Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the NO<sub>x</sub> reduction process by potassium-containing coal pellets”. (A. Bueno López, A. García García, J.A. Caballero Suárez y A. Linares Solano. *Fuel* **81**, 2435 (2002)).

## Capítulo 6. Análisis cinético de la reducción de NO<sub>x</sub> con carbón catalizada por potasio. Influencia de la P<sub>NO<sub>x</sub></sub> y del tiempo de residencia.

En el sexto capítulo se estudia la influencia del tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra (relación masa muestra/flujo gases) conjuntamente con la presión parcial de NO<sub>x</sub>. Esto permite evaluar la máxima reducción de NO<sub>x</sub> que es posible alcanzar modificando dicho tiempo de residencia así como determinar la constante de velocidad y el orden de reacción respecto a la presión parcial de NO<sub>x</sub> de la reacción NO<sub>x</sub>-carbón. Este estudio se ha llevado a cabo con la mejor muestra y a una temperatura de reacción dentro del intervalo útil de trabajo según los resultados del capítulo precedente.

El contenido de este capítulo será publicado próximamente en la revista especializada *Energy & Fuels*, con el siguiente título y autores:

“Analysis of the reaction conditions in the NO<sub>x</sub> reduction process by carbon with a view to achieve high NO<sub>x</sub> conversions. Residence time considerations”. (A. Bueno López, J.A. Caballero Suárez y A. García García. *Energy Fuels* **16** (2002). En prensa).

## **Capítulo 7. Desarrollo de un modelo cinético para el proceso de reducción de NO<sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón. Discusión del mecanismo de reacción.**

En el séptimo capítulo, último de los dedicados al estudio de la reducción de NO<sub>x</sub> con carbón en atmósferas NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, se aprovecha la experiencia previa para proponer un mecanismo para la reacción NO<sub>x</sub>-carbón en estas condiciones. La validez de dicho mecanismo se verifica simulando, mediante las expresiones matemáticas que se derivan del modelo teórico, las curvas de reducción de NO<sub>x</sub> y de consumo de carbón obtenidas experimentalmente en determinados ensayos presentados y discutidos en capítulos anteriores. Esto ha permitido obtener parámetros cinéticos, hasta ahora no disponibles, de las etapas que constituyen el mecanismo y obtener interesantes conclusiones sobre el papel del catalizador en la reacción. También se ha simulado cómo varía la concentración de C<sub>f</sub> y [CO]<sup>#</sup> con el tiempo de reacción.

El contenido de este capítulo será publicado próximamente en la revista especializada *Environmental Science and Technology* con el siguiente título y autores:

“*Development of a kinetic model for the NO<sub>x</sub> reduction process by potassium-containing coal pellets*”. (A. Bueno López, A. García García y J.A. Caballero Suárez. *Env. Sci. Technol.* Aceptado (2002)).

## **Capítulo 8. Reducción de NO<sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón. Influencia del CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>.**

En el octavo capítulo se analiza cómo afectan al proceso de reducción de NO<sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón la presencia de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, gases que, además del oxígeno, se encuentran habitualmente presentes en las corrientes gaseosas reales en las que se pretenden eliminar los óxidos de nitrógeno. Se analiza tanto la repercusión de la presencia de los mencionados gases sobre el proceso de reducción, como las causas que originan las modificaciones respecto al comportamiento observado previamente en mezclas NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

## **Capítulo 9. Diseño de un sistema en doble lecho para la eliminación conjunta de SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>.**

Una vez contrastada la viabilidad de llevar a cabo la reducción de NO<sub>x</sub> con pellets de potasio/carbón, y aprovechando la experiencia previa de este grupo de investigación en la retención de SO<sub>2</sub> con sorbentes de calcio, en este último capítulo de los dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales se analiza la posibilidad de llevar a cabo la eliminación consecutiva de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en un lecho doble compuesto por pellets de Ca(OH)<sub>2</sub> y pellets de potasio/carbón. Puesto que ambos lechos operan en un mismo reactor a

una misma temperatura se puede considerar como un proceso de eliminación conjunta de los dos contaminantes.

### **Capítulo 10. Conclusiones generales.**

En el último capítulo de la memoria se exponen las conclusiones más relevantes a las que se han llegado en este estudio de investigación.

## **CAPÍTULO 1**

---

INTRODUCCIÓN GENERAL.

## 1.- INTRODUCCIÓN.

Actualmente nos encontramos en un punto de inflexión decisivo en la historia de la humanidad que está cambiando a un ritmo sin precedentes el modo de vida de las personas. Uno de los motores que está impulsando estos cambios y que lo seguirá haciendo en el futuro es la capacidad de obtener energía. Hace cien años las principales fuentes energéticas eran el carbón y la madera, y el petróleo estaba comenzando a ser utilizado [1]. Entonces nadie podía pensar en la energía nuclear [2], al igual que a nosotros nos resulta difícil imaginar cómo se obtendrá la energía dentro de otros cien años. Resulta evidente, sin embargo, que tenemos la obligación de dejar en herencia a las generaciones venideras un medioambiente limpio, un planeta ecológicamente sano, por lo que la utilización de fuentes de energía renovables basadas en el sol [3,4] o el viento [5] entre otras [1,6,7] parece ser, junto al desarrollo de nuevos valores sociales que ayuden a regular la demanda, la vía a seguir.

Mientras se produce este cambio, sin embargo, la obtención de energía a partir de combustibles fósiles como el carbón o compuestos derivados del petróleo resulta inevitable. Es necesario, por lo tanto, desarrollar nuevas tecnologías que permitan su utilización de manera efectiva y limpia [8], minimizando en lo posible el impacto ambiental de las emisiones gaseosas derivadas de su utilización. Entre ellas, los óxidos de nitrógeno, NO y NO<sub>2</sub>, genéricamente NO<sub>x</sub>, son algunos de los compuestos más preocupantes dada su directa relación con la lluvia ácida [9,10], con la destrucción de la capa de ozono [11] y con la formación de ozono troposférico [12]. Además de estos dos compuestos, hay otras especies emitidas como consecuencia de la utilización de combustibles fósiles que también tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente como, por ejemplo, el SO<sub>2</sub>, los compuestos orgánicos volátiles, las pequeñas partículas carbonosas que quedan en suspensión tras la combustión, el N<sub>2</sub>O o el CO<sub>2</sub> entre otros.

## 1.1. Fuentes de formación y emisión de NO<sub>x</sub>.

Los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera, además de producirse como consecuencia de determinadas actividades humanas, también pueden tener un origen natural. Aunque las emisiones de origen antropogénico son cuantitativamente comparables a las emisiones naturales, su impacto sobre el medio ambiente es mayor debido a que se producen en zonas muy concretas del planeta. Esto da lugar a concentraciones locales elevadas de NO<sub>x</sub>, así como del resto de contaminantes mencionados, con los consecuentes perjuicios para la salud humana y el medio ambiente. La mayor parte de los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera (entre 75 y 93% según W.S. James y col.[9]) son generados en Norteamérica y en Europa.

Las emisiones de origen natural se deben principalmente a la combustión de biomasa, a actividades microbianas y a descargas eléctricas naturales (relámpagos) [9].

Los óxidos de nitrógeno emitidos como consecuencia de la actividad humana pueden proceder de dos tipos de fuentes: móviles y estacionarias. Las fuentes móviles incluyen los vehículos a motor que utilizan combustibles para su funcionamiento y las estacionarias son principalmente las instalaciones de obtención de energía a partir de materiales de origen fósil. Hay estimaciones que indican que las cantidades de NO<sub>x</sub> generadas por ambos tipos de fuentes son equivalentes (55% en fuentes estacionarias frente a 45% en fuentes móviles [12]).

La formación de los óxidos de nitrógeno, NO y NO<sub>2</sub>, durante los procesos de combustión puede producirse por varias vías [10,12,13]:

- *NO<sub>x</sub> térmico*. Los óxidos de nitrógeno se forman a partir del nitrógeno del aire, al reaccionar con el oxígeno atómico presente debido a las elevadas temperaturas alcanzadas durante la combustión. La formación de NO<sub>x</sub> por esta



vía depende de las temperaturas empleadas y del tiempo que permanecen los gases en la zona más caliente del combustor, variables que afectan a la concentración de átomos de oxígeno. Este mecanismo de formación ocurre a temperaturas superiores a 1300 °C aproximadamente [14-16].

- $NO_x$  “*prompt*”. A partir del nitrógeno del aire y de radicales presentes en los combustibles ricos en hidrocarburos se producen compuestos cianurados que se transforman posteriormente en NO.
- $NO_x$  *estructural*. Los óxidos de nitrógeno se forman como consecuencia de la oxidación del nitrógeno presente en el combustible [17]. El carbón, por ejemplo, suele tener en torno al 1,5% en peso de nitrógeno y el petróleo del orden del 0,3%. El gas natural por el contrario no tiene prácticamente nitrógeno, por lo que no da lugar a la formación de  $NO_x$  *estructural*. La importancia de esta vía de formación depende, por lo tanto, del tipo de combustible utilizado [18-20].

Independientemente del mecanismo de formación, el NO es el óxido de nitrógeno que se forma mayoritariamente, aunque esta especie se oxida con facilidad incluso a temperatura ambiente según la reacción:



Debido a este equilibrio entre ambos óxidos, que es dependiente de la temperatura, del tiempo de contacto entre los gases involucrados y de la concentración de los mismos, suele utilizarse la terminología  $NO_x$  para hacer alusión a la mezcla de NO y  $NO_2$ .

## 1.2. Problemas derivados de la emisión de NO<sub>x</sub> a la atmósfera.

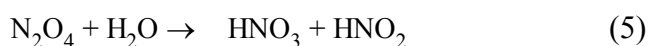
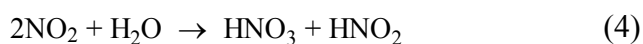
La inhalación de NO<sub>x</sub> tiene graves perjuicios sobre la salud humana, como son el favorecer el desarrollo de bronquitis y neumonía y la disminución de la capacidad de transporte de oxígeno por la sangre. La exposición prolongada puede llegar incluso a producir amnesia [10].

Otros problemas originados por las emisiones de NO<sub>x</sub> son consecuencia de las transformaciones posteriores que sufren estos gases. El NO<sub>2</sub> y los compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo, reaccionan generando ozono, especie altamente irritante para las mucosas y los ojos. Este gas puede también formarse directamente a causa de la descomposición fotolítica del NO<sub>2</sub>



Estas interacciones entre óxidos de nitrógeno e hidrocarburos que ocurren en presencia de radiación solar dan lugar al denominado “*smog fotoquímico*”, fenómeno generalmente asociado a núcleos urbanos con elevada densidad de tráfico. Recientemente, sin embargo, la revista *Science* ha publicado un estudio en el que se pone de manifiesto que este tipo de impactos también tienen incidencia en áreas rurales [21].

Otra reacción importante del NO<sub>2</sub> es la de formación de ácido nítrico. En presencia de agua tanto el NO<sub>2</sub> como el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dímero con el que se encuentra en equilibrio, forman una mezcla de gases altamente corrosiva [22,23]:



Cuando esto ocurre en la atmósfera disminuye el pH del agua que será posteriormente devuelta a la superficie terrestre en forma de “*lluvia ácida*” [24-26]. Las consecuencias de este tipo de deposiciones son muy variadas acelerando, por ejemplo, el deterioro de los edificios construidos con materiales calcáreos y dolomíticos (afectando al patrimonio histórico de las ciudades) y aumentando la velocidad de corrosión de los metales. La acidificación de suelos y aguas tiene graves consecuencias sobre la vegetación y la fauna pues modifica la solubilidad tanto de nutrientes como de sustancias tóxicas, afectando al delicado equilibrio de los ecosistemas. Por ejemplo, parece ser que las elevadas concentraciones de aluminio asociadas a la bajada del pH son el principal agente tóxico para la población de peces [10], siendo responsable de la muerte biológica de varios lagos en el norte de Europa. La acidificación del suelo también ocasiona que cationes alcalinos como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{Mn}^{2+}$  no estén disponibles para las plantas, por lo que se han visto afectadas grandes extensiones forestales tanto en Europa como en Norteamérica. La formación de ozono derivada de la presencia de  $\text{NO}_2$ , junto con la acidificación de la lluvia, también afecta a plantas y árboles debido al ataque de las paredes celulares de las hojas.

La salud humana también se pone en peligro debido al aumento de la solubilidad de metales tóxicos como plomo, cadmio, mercurio y cobre, además del mencionado aluminio que parece estar relacionado con el desarrollo de la enfermedad de Alzheimer [10].

### **1.3. Procedimientos para evitar la emisión de $\text{NO}_x$ a la atmósfera.**

Los procedimientos desarrollados para disminuir las cantidades de  $\text{NO}_x$  expulsadas a la atmósfera son diferentes según se trate de fuentes de emisión móviles o estacionarias. En el caso de las fuentes móviles se suelen utilizar catalizadores para hacer reaccionar los óxidos de nitrógeno con las especies reductoras que los acompañan en las mezclas gaseosas de escape [27]. Para los vehículos de gasolina, cuyo funcionamiento se

basa en el ciclo de Otto, se han desarrollado los populares *catalizadores de tres vías* que eliminan simultáneamente los óxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono y los hidrocarburos no quemados presentes en los gases de escape. Para los vehículos que utilizan un motor Diesel se han diseñado catalizadores de oxidación para evitar la emisión de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados, pero la tecnología hoy en día no está lo suficientemente desarrollada para dar soluciones al problema de los óxidos de nitrógeno.

En el caso de las fuentes estacionarias los principales focos emisores son las centrales de obtención de energía que utilizan combustibles de origen fósil [16], de ahí que la mayor parte de los procesos diseñados para fuentes estacionarias estén pensados para estas instalaciones. En general, las diversas estrategias que se están utilizando hoy en día en dichas centrales pueden clasificarse según se apliquen antes, durante o después de la combustión [12].

- *Antes de la combustión.* Consisten en sustituir el combustible por otro con menor contenido en nitrógeno o en llevar a cabo procesos de desnitrificación. Desafortunadamente, no siempre pueden adoptarse este tipo de medidas.
- *Durante la combustión (medidas primarias).* Tratan de evitar la formación de los óxidos de nitrógeno disminuyendo la temperatura a la que se realiza la combustión, reduciendo la cantidad de oxígeno disponible o disminuyendo el tiempo de residencia de los gases en la zona de máxima temperatura [8,28-31]. Son procesos relativamente económicos aunque de eficacia moderada, alcanzándose niveles de reducción de las emisiones que no superan el 60 % en la mayoría de los casos [8,32].
- *Después de la combustión (medidas secundarias).* Se actúa sobre la corriente de gases procedente del combustor para eliminar los óxidos de nitrógeno. Los procesos más habituales emplean un agente reductor apropiado, generalmente gaseoso, para

transformar los óxidos de nitrógeno en  $N_2$ . En concreto, los sistemas SCR<sup>(a)</sup>, ampliamente utilizados actualmente, emplean amoníaco como gas reductor en presencia de un catalizador. Estos catalizadores pueden ser de diferente naturaleza, como por ejemplo  $V_2O_5$  soportado sobre dióxido de titanio (el más empleado a nivel industrial), óxido de hierro, carbón activado o zeolitas entre otros muchos [12,33,34]. La temperatura de operación del proceso depende del catalizador, variando entre 100-150 °C para los carbones activados y 300-400 °C aproximadamente para los óxidos metálicos [12].

Un tratamiento de post-combustión alternativo a los SCR son los sistemas SNCR<sup>(b)</sup>. En este caso suele utilizarse urea como agente reductor, especie que reacciona con los óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno generando dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua. En este caso no es necesario el uso de un convertidor catalítico pero se requieren temperaturas del orden de 925-1040°C.

Actualmente, también se están desarrollando procesos combinados de eliminación simultánea de óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre en corrientes de post-combustión, aunque la mayor parte sólo se han ensayado a escala de laboratorio. Uno de los más prometedores, que sí ha llegado a aplicarse a nivel industrial, se basa en el empleo de carbón activado [12,16]. En dicho proceso se elimina el dióxido de azufre en una primera etapa mediante oxidación catalítica en presencia de agua a 90-150°C, generándose ácido sulfúrico que queda retenido en el carbón. Los óxidos de nitrógeno son reducidos con amoníaco en una segunda etapa, actuando el propio carbón como catalizador. El proceso transcurre en un reactor de lecho móvil en el que el carbón desciende desde la parte superior hasta la base del mismo, para ser transportado una vez saturado a una cámara de regeneración que lo trata térmicamente a 400-450°C,

---

<sup>a</sup> Selective Catalytic Reduction.

<sup>b</sup> Selective Non Catalytic Reduction.

obteniéndose una corriente rica en  $\text{SO}_2$ . Aún quedan por resolver, sin embargo, ciertos inconvenientes como el sobrecalentamiento del carbón o la corrosión y taponamiento del regenerador de  $\text{SO}_2$  [12,16].

Los procesos que actúan sobre los gases de post-combustión son los más eficaces alcanzándose niveles de reducción de  $\text{NO}_x$  de hasta el 90% [16]. Sin embargo, tienen el inconveniente de que generalmente queda una cierta cantidad del gas reductor sin consumir (“slip”) que es expulsado a la atmósfera con el consecuente impacto ambiental. El empleo de amoníaco, además, acelera el deterioro de los materiales de las conducciones debido a la formación de sales amónicas, y el transporte y manipulación de amoníaco en grandes cantidades resulta en sí potencialmente peligroso.

Para evitar estos problemas asociados al empleo de amoníaco, se están buscando agentes reductores alternativos, entre los que el carbón parece ser una opción interesante [35,36]. Las investigaciones desarrolladas en esta nueva línea han demostrado que la utilización de catalizadores metálicos adecuados permite disminuir la temperatura necesaria para que se lleve a cabo la reducción de los óxidos de nitrógeno con carbón. También se ha demostrado que con algunos de estos catalizadores se consigue que la gasificación ocurra de modo selectivo hacia  $\text{NO}_x$ , disminuyendo el indeseado consumo de carbón con el abundante oxígeno que suele acompañar a los óxidos de nitrógeno en las corrientes gaseosas de post-combustión. Según estos estudios, la reducción con carbón catalizada parece ser una alternativa a los procesos que emplean amoníaco para la eliminación de óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas.

## **2.- ANTECEDENTES DE ESTA INVESTIGACIÓN.**

Este trabajo continúa con la línea de investigación abierta hace trece años en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante dedicada al estudio de la reducción de  $\text{NO}/\text{NO}_x$  con carbón. En esta línea se han llevado a cabo varios

proyectos financiados por diversos organismos de ámbito español y europeo: CICYT (proyectos AMB-92-1032-CO2-O2, AMB-96-0799 y PB-98-0983), OCICARBON (proyecto C-23-435) y CECA (proyecto 7220-PR/043).

Fruto de estas investigaciones se han realizado en la Universidad de Alicante dos tesis doctorales con anterioridad a ésta [37,38]. La primera fue defendida por M.J. Illán Gómez en 1994, llevando por título: “Reacción NO-carbón catalizada”. En ella se emplearon carbones activados de diversas características para llevar a cabo un estudio sistemático de la reacción NO-C catalizada por potasio [39,40], calcio [41] y varios metales de transición (hierro, cromo, cobalto, níquel y cobre) [42,43]. Este trabajo supuso un importante avance en el conocimiento del papel que juegan los metales en la catálisis de la gasificación de carbón con NO [44,45]. También se obtuvieron interesantes conclusiones sobre la importancia de las características de los carbones activos empleados, como son su área superficial y porosidad [46].

En vista de los buenos resultados obtenidos con el potasio se continuó estudiando este catalizador, empleando únicamente potasio [47] o potasio combinado con otros metales [48,49] para catalizar la reducción de NO con carbón en corrientes gaseosas ricas en oxígeno.

La segunda tesis doctoral realizada en la Universidad de Alicante dedicada a la eliminación de  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas fue defendida por A. García García en 1997 y lleva por título: “Reducción de  $\text{NO}_x$  con briquetas de carbón”. En este trabajo se utilizó un ácido húmico comercial como aglomerante para la obtención de briquetas (y pellets) de carbón, conformaciones que resultan de gran utilidad para la aplicación práctica de este reductor de  $\text{NO}_x$  alternativo al amoníaco. La elección de este aglomerante se debió a que se comercializa en disolución alcalina rica en potasio, es decir, contiene intrínsecamente el catalizador de la reacción, por lo que éste es directamente incorporado al carbón durante el proceso de conformación.

La primera parte de esta segunda tesis se centró en estudiar cómo afectan a la reacción NO-carbón algunas variables de preparación de las briquetas, como son el contenido de potasio incorporado con el aglomerante [50], la temperatura de pirólisis [51] o las características del carbón mineral empleado (rango y cantidad y naturaleza de la materia mineral) [52]. Esta primera parte del estudio se llevó a cabo en ausencia de oxígeno, utilizando corrientes gaseosas que sólo contenían NO como especie oxidante. El resto del trabajo, sin embargo, se realizó empleando mezclas  $\text{NO}_x/\text{O}_2$ , estudiando cómo afecta la proporción NO/ $\text{NO}_2$  a la reacción con carbón [53]. También se comenzaron a estudiar algunas de las variables de preparación de las briquetas con el fin de aumentar la selectividad hacia los  $\text{NO}_x$  respecto a la indeseada gasificación con  $\text{O}_2$  [54].

Debido a los prometedores resultados obtenidos en este estudio se patentó este novedoso método de preparación de briquetas y pellets de potasio y carbón [55], y se optó por continuar investigando con estos materiales. La presente tesis, enmarcada en esta línea de investigación, es la continuación de dicho trabajo.

### 3.- OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS.

Los objetivos generales de esta tesis son:

- Estudiar cómo afecta la presencia y naturaleza del aglomerante empleado (resina de fenol formaldehído o ácido húmico) a la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón catalizada por potasio, en mezclas gaseosas que contienen  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  en concentraciones similares a las presentes en corrientes de post-combustión.
- Profundizar en el estudio del papel que juega el potasio a diferentes temperaturas de reacción en la reducción de  $\text{NO}_x$  con pellets de K/carbón en atmósferas con contenidos de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  similares a los encontrados en corrientes de post-combustión. De este modo se pretende optimizar la cantidad de potasio introducida en los pellets,



así como acotar un intervalo de temperaturas en el que la reducción de  $\text{NO}_x$  sea viable desde un punto de vista práctico.

- Determinar la constante de velocidad y el orden de reacción respecto a la presión parcial de  $\text{NO}_x$  de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada por potasio utilizando una muestra con una cantidad óptima de metal. Para ello se estudiarán diversas presiones parciales de  $\text{NO}_x$  en la mezcla de reacción y diferentes tiempos de residencia de los gases en el reactor. Con estos ensayos también se pretende determinar los niveles máximos de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzables con este proceso de eliminación de  $\text{NO}_x$ .
- Plantear un mecanismo o modelo cinético para la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada por potasio coherente con los resultados anteriores. A partir de este modelo, se pretenden simular mediante ecuaciones teóricas las curvas de reducción de  $\text{NO}_x$  y de consumo de carbón obtenidas experimentalmente en ensayos isoterms en los que una determinada masa de pellets es consumida por completo. Del mismo modo, se pretende simular cómo se modifica la concentración de las distintas especies activas ( $C_f$  y  $[\text{CO}]^\#$ ) a lo largo de la reacción y obtener y discutir parámetros cinéticos de las etapas del mecanismo.
- Estudiar el efecto que tienen otros gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ ) habitualmente presentes en las corrientes de post-combustión acompañando a los óxidos de nitrógeno y al oxígeno en la actividad y selectividad de los pellets de K/carbón.
- Estudiar la posibilidad de llevar a cabo la eliminación conjunta de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  utilizando un novedoso sistema constituido por pellets de potasio/carbón y pellets de hidróxido cálcico.

**4.- BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] A. Tomita. *Fuel Proc. Technol.* **71**, 53 (2001).
- [2] *Informaciones*. **6**. Iberdrola. Madrid (1993).
- [3] *Quaderns d'energies renovables. Energia solar tèrmica* **4**. Ecologistas en acción (2001).
- [4] *Quaderns d'energies renovables. Energia solar fotovoltaica* **3**. Ecologistas en acción (2001).
- [5] *Quaderns d'energies renovables. Energia eòlica* **1**. Ecologistas en acción (2001).
- [6] *Las nuevas energías*. Iberdrola. Madrid (1991).
- [7] *Quaderns d'energies renovables. Energia de la biomasa* **2**. Ecologistas en acción (2001).
- [8] J.M. Beér. *Prog. Eng. Comb. Sci.* **26**, 301 (2000).
- [9] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1261 (1993).
- [10] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1363 (1993).
- [11] M.J. McEwan y C.F. Philips. *Chemistry of the atmosphere*. Editorial Arnold. Londres (1975).
- [12] A. Kohl y R. Nielsen. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company. Texas (1997).
- [13] T. Furusawa, T. Honda, J. Takano y D. Kunii. *J. Chem. Eng. Japan* **11**, 377 (1978).
- [14] W.X. Wang, K.M. Thomas, H.Y. Cai, D.R. Dugwell y R. Kandiyoti. *Energy Fuels* **10**, 2 (1996).
- [15] K. Ståhl, J. Leppälähti, M. Cannon y J. Nieminen. *Energy Fuels* **14**, 751 (2000).
- [16] A. Hjalmarsson. *NO<sub>x</sub> control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [17] K. Stańczyk. *Energy Fuels* **13**, 82 (1999).

- [18] K.M. Thomas. *Fuel* **76**, 457 (1997).
- [19] D. Liu, B. Shen, B. Feng, Z. Lin y J. Lu. *Energy Fuels* **13**, 1111 (1999).
- [20] D. Liu, Z. Wu, B. Shen, B. Feng y Z. Lin. *Energy Fuels* **13**, 1252 (1999).
- [21] T.B. Ryerson y col. *Science* **292**, 5517 (2001).
- [22] E. Gutierrez Ríos. *Química Inorgánica*. Reverté S.A. Barcelona (1991).
- [23] N.N. Greenwood y A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Pergamon Press. Oxford (1984).
- [24] P. Harter. *Acidic deposition-ecological effects on surface waters*. IEA Coal Research. Londres (1989).
- [25] P. Harter. *Acidic deposition-ecological effects on soils and forest*. IEA Coal Research. Londres (1989).
- [26] P. Harter. *Acidic deposition-materials and health effects*. IEA Coal Research. Londres (1986).
- [27] G. Ertl, H. Knözinger y J. Weikamp (ed.). *Handbook of Heterogeneous Catalysis* **4**. Wiley-VCH. Weinheim (1997).
- [28] I. Gulyurtlu. *Fuel* **74**, 253 (1995).
- [29] Y. Hu, N.Kobayashi y M.Hasatani. *Fuel* **79**, 1925 (2000).
- [30] Y.H. Li, Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **53**, 26 (1998).
- [31] P. Glarborg, P.G. Kristensen y K. Dam-Johansen. *Energy Fuels* **14**, 4 (2000).
- [32] C. Márquez Álvarez. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid (1995)
- [33] H. Xu, L.D. Smoot y S.C. Hill. *Energy Fuels* **12**, 1278 (1998).
- [34] H.Xu, L.D. Smoot y S.C. Hill. *Energy Fuels* **13**, 411 (1999).
- [35] H. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* **78**, L1 (1991).
- [36] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1085 (1984).

- 
- [37] A. García García. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante (1997).
- [38] M.J. Illán Gómez. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante (1994).
- [39] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [40] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).
- [41] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995).
- [42] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 540 (1995).
- [43] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 976 (1995).
- [44] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [45] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [46] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [47] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [48] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **25**, 11 (2000).
- [49] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, C. Salinas Martínez de Lecea y A. Linares Solano. *Fuel* **80**, 2001 (2001).
- [50] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **6**, 499 (1997).
- [51] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).

- 
- [52] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [53] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [54] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [55] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Compositos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno*. Patente española P9400104 (1994).

## **CAPÍTULO 2**

---

REDUCCIÓN DE NO CON CARBÓN.  
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

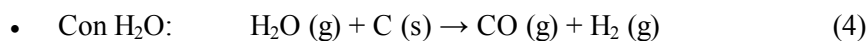
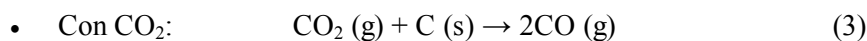
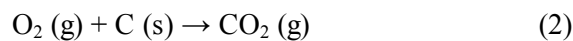
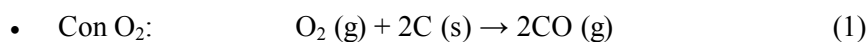
## 1.- INTRODUCCIÓN.

El estudio de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón es un tema al que se está prestando gran atención hoy en día. El interés por el conocimiento de dicha reacción se debe principalmente a que el carbón ha demostrado ser un agente reductor efectivo para transformar los óxidos de nitrógeno en  $\text{N}_2$ , lo que resulta sumamente interesante para evitar la emisión a la atmósfera de estos gases contaminantes.

Tal y como se adelantó en el capítulo anterior, la combustión de materiales fósiles y especialmente de carbón mineral es responsable de la emisión a la atmósfera de gran parte de los óxidos de nitrógeno generados como consecuencia de actividades humanas [1-3]. Esto explica que un gran número de estudios relacionados con la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón se centren en su análisis en las condiciones en las que se lleva a cabo dicha combustión, con el fin último de minimizar la producción de  $\text{NO}_x$  en los propios combustores [4-9]. El planteamiento de otros muchos estudios, como es el caso de esta memoria de Tesis, es el de tratar la corriente gaseosa de post-combustión en la que se encuentran los óxidos de nitrógeno con algún material carbonoso que actúe como reductor, buscando alternativas a la tecnología más empleada actualmente que se basa en la utilización de amoníaco.

En este segundo capítulo de la memoria se realiza una revisión bibliográfica de los aspectos más significativos relacionados con la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón, haciendo especial hincapié en aquéllos que faciliten la lectura y comprensión de los posteriores capítulos dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales. No se pretende, por tanto, hacer una exposición exhaustiva de toda la bibliografía publicada sobre el tema pues, dado el gran número de trabajos existentes y la ambigüedad que aún presentan muchos aspectos relacionados con estas reacciones, nos alejaría del principal objetivo de la revisión.

Es importante destacar que la gasificación de carbón con  $\text{NO}_x$  tiene muchos aspectos en común con otras reacciones de gasificación con especies oxidantes como  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$  [10-13].

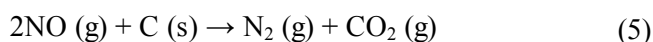


Estas cuatro reacciones han tenido y tienen una gran relevancia dadas sus importantes aplicaciones [14], lo que ha originado que los mecanismos por los que se rigen hayan sido ampliamente estudiados [10,15,16]. Se han realizado intentos, incluso, por formular una teoría general que explique la gasificación de carbón con diversas moléculas gaseosas oxidantes [17,18]. Por este motivo, tanto en esta revisión bibliográfica como en las discusiones de los resultados experimentales presentados en capítulos posteriores será frecuente encontrar alusiones a estudios de gasificación de carbón con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  o  $\text{CO}_2$ .

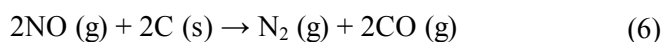


## 2.- REACCIÓN NO-CARBÓN.

Desde el punto de vista estequiométrico, la reacción NO-carbón es relativamente sencilla, especialmente si se lleva a cabo en las condiciones apropiadas para que el CO<sub>2</sub> sea el único producto carbonoso de la gasificación [19].



Sin embargo, el proceso se complica cuando aparece CO entre los productos debido a la contribución de la reacción global [20]:



En general, la formación de CO se ve favorecida con el aumento de la temperatura de reacción [21,22]. De cara a la utilización práctica de materiales carbonosos para la reducción de NO en corrientes gaseosas, lo deseable es que el dióxido de carbono sea el único producto carbonoso de la gasificación, dada la alta toxicidad del monóxido de carbono y que al generarse CO<sub>2</sub> el aprovechamiento del carbón es mayor que si se genera CO.

Otro compuesto gaseoso que puede formarse como producto de la reacción NO-carbón es N<sub>2</sub>O [23]. Tal y como han observado H.Miettinen y col. en una serie de estudios llevados a cabo a 800°C, temperatura equivalente a la de operación de un combustor tipo FBC <sup>(a)</sup>, [24,25], la formación de este óxido de nitrógeno se ve favorecida con el aumento de la concentración de NO en la mezcla de gases reactiva y con el aumento del tiempo de contacto entre dicha mezcla y el carbón. La formación de N<sub>2</sub>O tampoco es deseable puesto que este gas es uno de los promotores de la destrucción de la capa de ozono y del efecto invernadero [26].

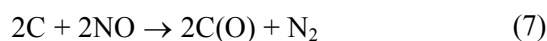
---

<sup>a</sup> Fluidiced Bed Combustor.

### 2.1. Mecanismo de reacción NO-Carbón no catalizada.

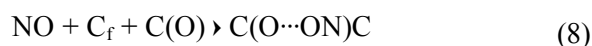
Desde la publicación del trabajo considerado pionero de R.N.Smith y col. [27] hasta la fecha hay dos aspectos generalmente aceptados sobre el mecanismo de la reacción NO-carbón: i) que la reacción comienza con la quimisorción de NO sobre la superficie del carbón y ii) que los complejos superficiales C(O) son importantes intermedios de la reacción [28].

Tal y como observaron R.N.Smith y col. [27], el NO puede ser quimisorbido sobre carbón a muy bajas temperaturas (entre  $-75^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$  según Y.H.Li y col. [29]). R.N.Smith y col. [27] afirman que dicha quimisorción ocurre mediante la formación de complejos oxigenados C(O) en la superficie del carbón y que el único producto de la reacción es  $\text{N}_2$ .



En este intervalo de temperaturas, la reducción de NO cesa cuando la superficie del carbón se satura de complejos oxigenados. Se ha propuesto que la molécula de NO se quimisorbe disociativamente con orientación O-Down, lo que fácilmente explica la emisión de  $\text{N}_2$ .

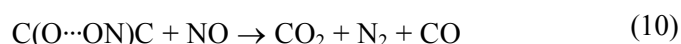
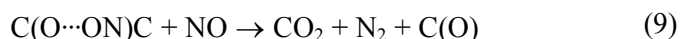
R.N.Smith y col. [27] postulan que los complejos oxigenados C(O) pueden actuar como sitios activos con los que puede interaccionar el NO, es decir



donde  $\text{C}_f$  hace alusión a un sitio activo de la superficie del carbón, de naturaleza diferente a los complejos C(O). J.A.Moulijn y col. [17] definieron posteriormente estos sitios

activos C<sub>f</sub> como “*carbonos insaturados (sin hidrógeno), en los bordes de la matriz carbonosa*”.

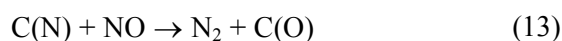
R.N.Smith y col. [27] explican la emisión de CO<sub>2</sub> observada a partir de 200°C y de CO a partir de 550°C, en base a la interacción de los complejos C(O···ON)C con nuevas moléculas de NO:



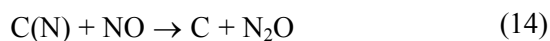
Cuestionando ciertos aspectos de este primer modelo, H.Teng y col. [22,30,31] observan que al tratar a temperaturas incluso superiores a 725 °C carbones previamente oxidados con NO se produce emisión de N<sub>2</sub>, lo que atribuyen a la existencia de complejos C(N) estables capaces de desorberse en ausencia de NO. Estos autores proponen que la quimisorción de NO se produce con orientación N-Down. Según estas observaciones, la etapa inicial de quimisorción parece transcurrir mediante la siguiente secuencia de etapas:



La presencia de complejos C(N) también ha sido puesta de manifiesto por otros autores [32-34]. P.Chambrion y col. [32] identifican mediante XPS al menos cinco estructuras nitrogenadas en la superficie de un material carbonoso procedente de resina de fenol formaldehído tratado con una mezcla de NO y O<sub>2</sub> a 600 °C y con NO a 950 °C. Estos mismos autores concluyen en un estudio llevado a cabo empleando NO marcado isotópicamente [35] que, en las condiciones de reacción mencionadas, dichos grupos C(N) están involucrados en la formación de N<sub>2</sub> según la reacción

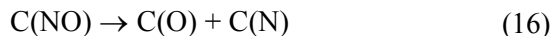


En un estudio equivalente, estos autores [36] también explican la formación de las pequeñas cantidades de N<sub>2</sub>O observadas en las mencionadas condiciones de reacción a partir de la interacción de los complejos C(N) con NO



Este aspecto, sin embargo, aún está sujeto a debate, puesto que hay teorías que defienden que la formación de dicho N<sub>2</sub>O se debe a reacciones homogéneas en fase gas entre compuestos cianurados emitidos al descomponer los complejos C(N) y NO [24,25].

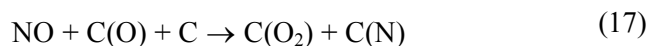
Todas estas puntualizaciones hechas a la teoría inicial de R.N.Smith no permiten concluir de forma inequívoca cómo ocurre la quimisorción inicial de la molécula de NO. Existe incluso una tercera teoría que, aunque mucho menos extendida que las anteriores, plantea una quimisorción no disociativa con la posterior ruptura del enlace N-O sobre la superficie del carbón [37], siguiendo la secuencia:



Respecto a la emisión de productos oxigenados en la reacción NO-Carbón (CO y CO<sub>2</sub>) también se ha comprobado que además de las reacciones planteadas en el modelo de R.N.Smith [27], las vías de formación de estos productos propuestas para la gasificación con O<sub>2</sub> [38] son válidas para la reacción con NO. Éstas se basan en la desorción de los complejos oxigenados C(O):



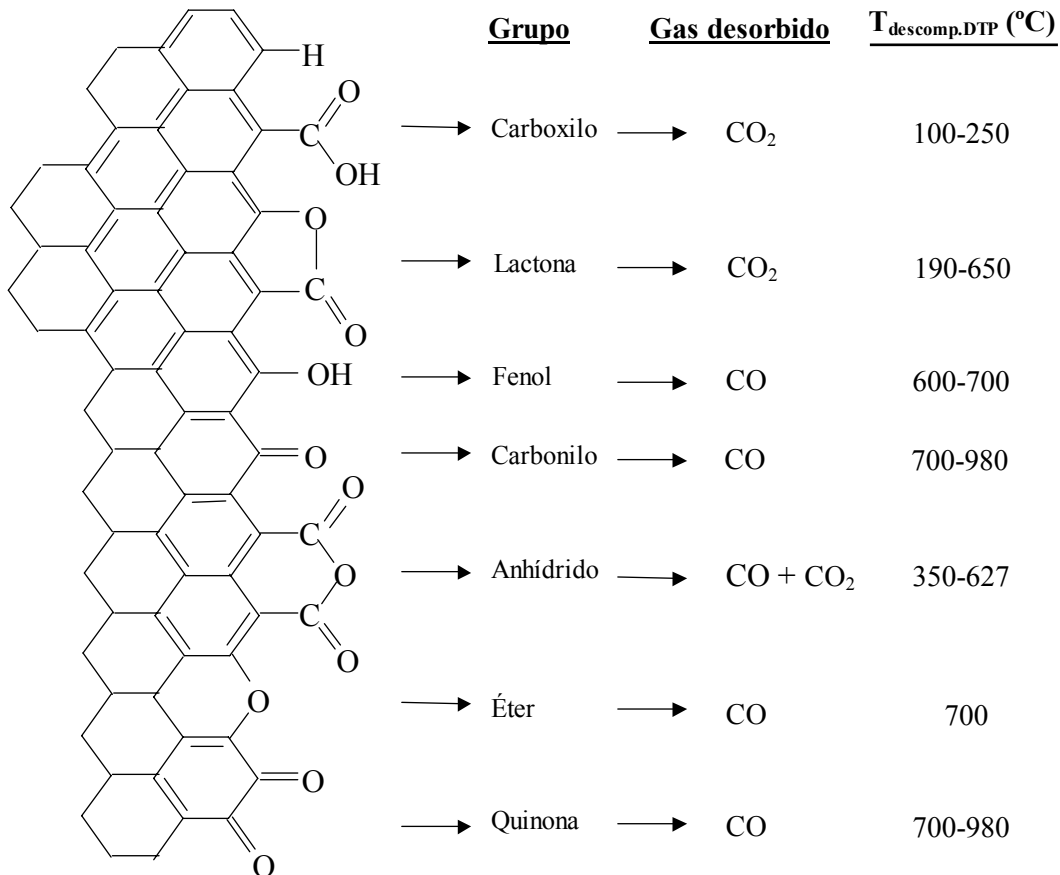
Otros autores [37] proponen que la interacción de los complejos  $C(O)$  con  $NO$  puede dar lugar a la formación de nuevos complejos oxigenados superficiales  $C(O_2)$  con carácter ácido cuya descomposición da lugar a la emisión de  $CO_2$



Según J.Yang y col. [37] la formación de este tipo de complejos  $C(O_2)$ , menos estables que los grupos oxigenados con carácter básico, está favorecida a temperaturas moderadas, del orden de  $300^\circ C$ . Esto resulta coherente con el hecho experimental totalmente contrastado de que al aumentar la temperatura de reacción se favorece la emisión de  $CO$  en detrimento de la de  $CO_2$ .

Es importante resaltar la relevancia de los complejos oxigenados superficiales en la gasificación de carbón con  $NO$ , al igual que ocurre con otras moléculas gaseosas oxidantes [39-42]. Durante la gasificación, la descomposición de dichos complejos oxigenados, que actúan como intermedios en el proceso, deja en la superficie del carbón nuevos sitios activos  $C_f$ , es decir, átomos de carbono con valencias insaturadas altamente reactivos y susceptibles de volver a quimisorber una nueva molécula gaseosa oxidante. Esto es lo que permite que continúe la gasificación y no se detenga al saturarse la superficie carbonosa de complejos oxigenados, tal y como ocurre a baja temperatura. A modo de ejemplo, en la Figura 2.1 se muestran algunos de los complejos oxigenados más frecuentemente encontrados en superficies carbonosas oxidadas [43]. Se ha incluido el producto que se emite tras la descomposición de cada uno de ellos ( $CO$  y/o  $CO_2$ ) y el intervalo de temperaturas en el que suelen descomponer al ser sometidos a un tratamiento de Desorción a Temperatura Programada, según J.L.Figueiredo y col. [43]. Dicha temperatura resulta orientativa a la hora de definir la estabilidad de los grupos, de modo

que a mayor temperatura de descomposición mayor estabilidad. Es interesante observar que aquellos grupos que descomponen emitiendo  $\text{CO}_2$  lo hacen a temperaturas inferiores que aquellos que descomponen emitiendo  $\text{CO}$ .



**Figura 2.1.** Grupos superficiales frecuentemente presentes en carbones oxidados.

Por último, es importante reincidir en la influencia de la temperatura sobre la reacción NO-carbón. En general se puede distinguir entre dos regímenes, según se produzca o no gasificación. Tal y como ya se ha adelantado, a bajas temperaturas ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) se produce quimisorción de NO pero no gasificación. Esta quimisorción, tal y como planteó inicialmente R.N.Smith [27], puede ser disociativa con formación de grupos oxigenados superficiales y, por lo tanto, irreversible. Sin embargo, posteriormente también se ha observado a baja temperatura adsorción molecular reversible [22,44]. Aunque este intervalo de temperaturas no tiene interés de acuerdo a los objetivos de este trabajo de investigación, hay que señalar que se están desarrollando procesos de eliminación de  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas basados en la adsorción a baja temperatura [45]. Para esta aplicación están demostrando una eficacia interesante las fibras de carbón activadas [46,47].

A temperaturas más elevadas, donde la gasificación es importante, los complejos superficiales se desorben como productos gaseosos. En general se ha demostrado que, en condiciones de gasificación, la reacción es de primer orden respecto a la presión parcial de NO [48], en contraste con la reacción  $\text{O}_2$ -carbón que se considera de orden fraccionario respecto al oxígeno [49].

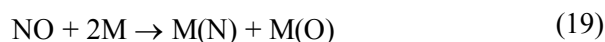
En estas condiciones de gasificación se ha observado un cambio en el mecanismo entre 600 y 680 °C puesto de manifiesto por la variación en la energía de activación del proceso [50,51]. Si se tratase de un simple caso de transición de control químico a control difusional (transferencia de masa), se esperaría una disminución de la energía de activación en contra de lo observado experimentalmente. A temperaturas inferiores a 600-680 °C, la energía de activación varía entre 63 y 88 KJ/mol, mientras que superado este umbral térmico permanece constante en 180 KJ/mol [21]. Esto se ha explicado en base a las etapas limitantes de la velocidad en cada régimen. A temperaturas inferiores a 600-680 °C, la etapa limitante de la velocidad de reacción es la desorción de los grupos oxigenados superficiales, mientras que superado este límite la desorción es lo

suficientemente rápida como para que la etapa limitante pase a ser la quimisorción del NO. Por lo tanto, a temperaturas superiores a 600-680°C, la energía de activación tiene un valor constante pues está relacionada con la ruptura del enlace N-O. A temperaturas inferiores, sin embargo, puesto que existen grupos oxigenados superficiales de diferente naturaleza y, por lo tanto, estabilidad, la energía de activación abarca un intervalo relacionado con la distribución de energías de desorción de estos complejos superficiales.

## 2.2. Mecanismo de reacción NO-Carbón catalizada.

Tanto en el caso de la gasificación de carbón con NO como con otras moléculas gaseosas oxidantes, se ha demostrado que al incorporar a la superficie del sólido especies como óxidos metálicos, metales, haluros metálicos o carbonatos alcalinos entre otras, se consigue aumentar la velocidad a la que transcurre la gasificación así como disminuir la temperatura necesaria para que ésta ocurra [10, 21, 52-65].

Desde el punto de vista mecanístico, resultan especialmente interesantes los estudios sistemáticos de la gasificación de carbones activos con NO catalizada por Ca, K, Fe, Cu, Cr, Co y Ni realizados por M.J. Illán y col. [66-70]. Los autores concluyen en un último trabajo [19] en el que recopilan la información y experiencia acumulada en estos estudios, que el efecto catalítico de los metales se debe al aumento de sitios activos asociados al catalizador sobre los que puede quimisorberse la molécula de NO. Según M.J. Illán y col. [19] el metal interviene en un ciclo redox y hace de puente transfiriendo el oxígeno del NO hasta el carbón. Es decir:





donde M y M(O) hacen alusión a sitios activos del catalizador en su estado reducido y oxidado respectivamente. M(N) representa los complejos superficiales de nitrógeno formados tras la quimisorción disociativa del NO, cuya rápida descomposición explica la evolución de  $N_2$ .



En la Tabla 2.1 se resumen los pares redox propuestos por estos autores para cada metal estudiado, no habiéndose identificado las especies en todos los casos.

**Tabla 2.1.** Pares redox en los que participan algunos metales en la reacción NO-carbón catalizada (extraído de [19])

Catalizador	Estado reducido M	Estado oxidado M(O)
Calcio	CaO	CaO(O)
Potasio	$K_xO_y$	$K_xO_{y+1}$
Hierro	Fe o $Fe_xO_y$	FeO o $Fe_xO_{y+1}$
Cobalto	Co o CoO o $Co_3O_4$	$Co_2O_3$
Cobre	Cu	CuO o $Cu_2O$
Cromo	$Cr_2O_3$	$CrO_2$
Níquel	Ni	NiO

A modo de resumen se puede concluir que la actividad catalítica de un metal está relacionada con dos factores:

- La tendencia a quimisorber y disociar la molécula de NO y
- las propiedades del par redox M/M(O), es decir, la facilidad con la que el carbón reduce a la especie M(O) con la consecuente transferencia de oxígeno a la superficie carbonosa.

En referencia a la emisión de CO y CO<sub>2</sub> en el caso de la gasificación catalizada, una vez transferido el oxígeno del NO a los sitios activos del carbón con la participación del catalizador, se presupone que la evolución de estos gases transcurre por las mismas vías que en el caso de la gasificación no catalizada [19].

H.Watts [71] apunta que los catalizadores metálicos modifican la estabilidad de los complejos superficiales formados en el carbón tras la quimisorción disociativa del NO, acelerando la velocidad de desorción y, por lo tanto, la de gasificación.

Respecto al efecto de la temperatura sobre la reacción NO-carbón catalizada, M.J.Illán y col. [19] proponen tres regímenes:

- A baja temperatura (~300 °C o inferior), los únicos productos emitidos son N<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub>O. El oxígeno queda retenido en la superficie del carbón/catalizador.
- En un segundo intervalo de temperaturas más elevadas continúa la evolución de N<sub>2</sub> y comienza a emitirse CO<sub>2</sub>. La velocidad de reducción de NO aumenta respecto a la del intervalo anterior.
- A elevada temperatura (~500 °C o superior), la evolución de N<sub>2</sub> permanece constante y el monóxido de carbono es el principal producto gaseoso oxigenado.

Cuando la gasificación es catalizada no es posible generalizar cuál es la etapa limitante de la velocidad en cada intervalo de temperaturas, pues ésta está condicionada por la naturaleza de la especie metálica empleada como catalizador, dependiendo de: i) la tendencia del metal a quimisorber los óxidos de nitrógeno, ii) las propiedades redox del metal, es decir, la facilidad con la que transfiere el oxígeno procedente del gas quimisorbido a la superficie del carbón y iii) la estabilidad de los grupos oxigenados creados en el carbón. Ésta también se ve modificada por los catalizadores [71,72]

Según M.J.Illán y col. [19], los metales más efectivos para catalizar la gasificación de carbón con NO a temperaturas inferiores a 400 °C son el potasio (muy activo para quimisorber disociativamente la molécula de NO), el hierro, el cobalto y el níquel. A temperaturas superiores a ésta, los mas efectivos han demostrado ser el potasio, el cobalto, el níquel y el cobre.

### **3.- INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA GASEOSA SOBRE LA REACCIÓN NO-CARBÓN.**

Un aspecto importante de cara a la utilización de carbón para reducir óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas reales es conocer la influencia que tienen otros gases como  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  sobre la reacción NO-carbón. Dichos gases suelen encontrarse habitualmente presentes en las corrientes gaseosas en las que se aplicará este procedimiento de purificación [1,73]. Desafortunadamente, el efecto del vapor de agua, del dióxido del carbono y del dióxido de azufre no ha sido demasiado estudiado [44]. Por este motivo, en esta memoria de Tesis se dedicará un capítulo (Capítulo 8) a analizar la influencia de estos gases sobre la reducción de  $\text{NO}_x$  con pellets de potasio/carbón. En esta sección se analiza la bibliografía relativa a la influencia del oxígeno y del monóxido de carbono sobre la reacción NO-carbón.

### 3.1. Reacción NO-Carbón en presencia de oxígeno.

De entre todos los gases que suelen encontrarse acompañando a los óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas reales, el oxígeno es al que más atención se le ha prestado. Hay que tener en cuenta que en los gases de post-combustión de una central térmica, por ejemplo, los óxidos de nitrógeno están en concentraciones del orden del 0,02-0,2% mientras que el oxígeno presenta una concentración mucho mayor (5-7%) [6].

Existe un acuerdo unánime de que la gasificación de carbón con NO se ve favorecida si hay oxígeno en la corriente gaseosa [35, 74-76]. Para explicar este hecho se han apuntado dos causas [74]:

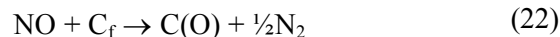
- La formación de  $\text{NO}_2$  por oxidación del NO con  $\text{O}_2$ . El  $\text{NO}_2$  ha demostrado ser un gas con un carácter oxidante mayor al del NO e incluso al del  $\text{O}_2$  [74,76,77]. La cantidad de NO oxidada a  $\text{NO}_2$  es directamente proporcional al tiempo que permanecen en contacto el  $\text{O}_2$  y el NO e inversamente proporcional a la temperatura, por lo que este efecto será más o menos acusado en función de ambas variables.
- La reacción del  $\text{O}_2$  con el carbón crea grupos oxigenados en su superficie [74]. Tal y como ya se ha discutido, los grupos oxigenados y los centros activos  $C_f$  creados al evolucionar el CO y  $\text{CO}_2$  procedente de dichos grupos, son sitios altamente susceptibles tanto de reaccionar con  $\text{NO}_x$  (gasificación no catalizada) como de aceptar un átomo de oxígeno procedente de la quimisorción disociativa de los óxidos de nitrógeno sobre el metal (gasificación catalizada). También se ha observado un aumento de la reactividad del carbón si éste se preoxida con  $\text{O}_2$  antes de la gasificación con NO [74,75].

El aumento de la reactividad del carbón frente a  $\text{NO}_x$  si hay  $\text{O}_2$  en la corriente gaseosa, sin embargo, aunque confirmado en la mayoría de los casos, presenta alguna excepción cuando la gasificación es catalizada por determinados metales. Tal y como demuestran M.J. Illán y col. [78] cuando se utiliza hierro la gasificación es menos efectiva en presencia de oxígeno debido a la alta estabilidad de los óxidos de este metal. Este fenómeno sin embargo, no afecta al resto de metales empleados en dicho estudio (Co, Ni, Cu y K).

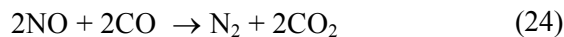
Desde un punto de vista práctico, el aumento de la reactividad del carbón frente al NO debido a la presencia de  $\text{O}_2$  puede no resultar beneficiosa debido a que parte del carbón no se consume por reacción con los óxidos de nitrógeno sino con el propio oxígeno [79]. Tal y como ya se ha adelantado, para que la gasificación ocurra selectivamente con  $\text{NO}_x$  es necesario el uso de catalizadores apropiados. Es importante destacar que, en general, los catalizadores que aumentan la velocidad de la reacción NO-Carbón también aceleran la reacción con oxígeno, por lo que el desarrollo de catalizadores selectivos es imprescindible para que la eliminación de  $\text{NO}_x$  con carbón sea viable en corrientes reales. Aunque no se han hecho estudios sistemáticos estudiando este aspecto, algunos metales con los que se han obtenido buenas selectividades son el potasio [80] y el níquel [78].

### **3.2. Reacción NO-Carbón en presencia de CO.**

Hay un acuerdo unánime sobre el hecho de que la presencia de este gas aumenta la reducción de NO con materiales carbonosos [7,20,44,61]. Existe controversia, sin embargo, sobre el mecanismo mediante el cual actúa el CO. Una de las teorías [7,44] postula que el CO reduce los grupos oxigenados C(O) creados en la superficie del carbón tras la quimisorción del NO, dejando nuevos sitios libres  $\text{C}_f$  altamente reactivos, es decir:



Sin embargo, la teoría más extendida actualmente [20,61] se basa en que el propio CO puede sustituir al carbón como agente reductor, según la reacción global



actuando la superficie del carbón como catalizador del proceso. El efecto catalítico del carbón parece estar relacionado con su química superficial [20].

#### **4.- VARIABLES QUE AFECTAN A LA REDUCCIÓN DE NO<sub>x</sub> CON CARBÓN.**

En las secciones anteriores se han discutido los mecanismos generales propuestos para las reacciones de gasificación tanto catalizada como no catalizada de carbón con NO, así como el importante papel que juega el oxígeno, y en menor medida el CO, sobre dichas reacciones. En estas discusiones se ha puesto de manifiesto la importancia de la temperatura sobre el transcurso de dichos mecanismos de gasificación. Sin embargo, existen otras muchas variables que afectan a la reducción de NO<sub>x</sub> con carbón, siendo de suma relevancia para que la aplicación práctica a la eliminación de estos contaminantes en corrientes gaseosas reales sea viable. Estas variables están relacionadas con las características del carbón utilizado, como por ejemplo, su porosidad, tamaño de partícula o temperatura de pirólisis si es el caso [81]. Cuando se emplean carbones minerales para llevar a cabo la reducción, también hay que considerar la influencia del rango o de la materia mineral del carbón. En esta sección se discute cómo afectan todas estas variables a la reacción NO<sub>x</sub>-carbón.

#### 4.1. Porosidad del carbón.

Se ha demostrado que la estructura porosa es una de las variables que condiciona la velocidad de gasificación de un material carbonoso tanto con NO [82,83] como con  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$  [10,38]. Esto es debido a que en este tipo de reacciones heterogéneas sólido-gas, las transformaciones químicas de reactivos en productos se producen sobre la superficie del sólido. Hay que tener en cuenta, además, que la estructura porosa del material afecta a la difusión de los reactivos y productos gaseosos en la superficie del sólido.

I. Mochida y col. [84] estudiaron la reducción de NO con diferentes carbones y fibras de carbón activadas con áreas superficiales variables, entre 160 y 1230  $\text{m}^2/\text{g}$  en el caso de los carbones y entre 590 y 1090  $\text{m}^2/\text{g}$  en el de las fibras. En este estudio se analizó la capacidad de reducir NO de estos materiales tras ser sometidos a diferentes procesos de oxidación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , comparando en determinados casos dicha actividad con la del material carbonoso previo a la oxidación. No se obtuvo, sin embargo, conclusión alguna referente al efecto que puede tener el área superficial sobre la capacidad de reducir NO, explicándose las diferencias observadas en base a la diferente química superficial creada en los materiales durante el tratamiento de oxidación.

L.K.Chan y col. [7] estudiaron la reducción de NO con tres carbonizados procedentes de carbón mineral de superficies semejantes (400-550  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{carbón}}$ ) y tres grafitos de superficies muy inferiores ( $\sim 3\text{-}4$   $\text{m}^2/\text{g}_{\text{carbón}}$ ). Los autores apuntan la existencia de una cierta relación entre el área de éstos materiales y la velocidad de gasificación con NO, aunque en este trabajo no se profundiza en el estudio de este aspecto.

Mucho más concluyente es el trabajo realizado por M.J.Illán y col. [82] en el que se estudia la gasificación con NO de una serie de carbones activos que abarcan un amplio rango de áreas superficiales (entre 450 y 2000  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{carbón}}$  aproximadamente determinada

mediante adsorción de  $N_2$  a 77K). Los resultados obtenidos mostraron una proporcionalidad entre la capacidad de reducir NO y dicha área superficial, indicando que el número de sitios activos para la reducción de NO es proporcional a la superficie determinada mediante adsorción de  $N_2$  a 77K en las condiciones experimentales estudiadas.

Es importante destacar que la estructura porosa de un material carbonoso se ve alterada durante su gasificación [85]. En general, cuando carbones pirolizados se gasifican en atmósferas reactivas, el volumen total de poros aumenta con el consumo de carbón. En el caso de la gasificación con  $H_2O$  y  $CO_2$  se ha descrito un aumento inicial de la porosidad importante (entre 10 y 20% de quemado) atribuida a la eliminación de restricciones y, posiblemente, a la apertura de porosidad inicialmente cerrada [86]. Cuando los quemados son más elevados (superiores al 60 % aproximadamente) se ha observado una disminución del área atribuida al colapso de las paredes de los poros [10]. En el caso de la gasificación no catalizada con NO, Y.H.Li y col. [87] observan, al estudiar la reacción entre 500 y 900°C un aumento del área superficial (determinada tanto por adsorción de  $N_2$  a 77K como por adsorción de  $CO_2$  a 273K) al aumentar el grado de quemado del carbón. En este caso no se observa máximo alguno, argumentando los propios autores que esto es debido a que en el estudio no se alcanzan grados de quemado superiores al 57%. Desafortunadamente, no se han realizado más estudios analizando este aspecto [44].

#### **4.2. Tamaño de partícula del carbón.**

En los procesos de gasificación, el tamaño de las partículas de carbón es una variable a tener en cuenta dado que afecta a la transferencia de calor y materia [88]. En función de la reactividad del material carbonoso, de la naturaleza de la especie gaseosa oxidante y de las condiciones en las que se lleva a cabo la gasificación (temperatura, presión, tiempo de residencia de los gases en el lecho de carbón, etc.) la velocidad de reacción puede estar limitada por la química del proceso o por los fenómenos de difusión.



Cuando la gasificación se lleva a cabo en condiciones de control difusional, la velocidad de gasificación tiende a disminuir al aumentar el tamaño de las partículas de carbón [10].

S.Hanson y col. [89] han estudiado recientemente la influencia del tamaño de partícula (entre 0,5 y 2,8 mm) sobre la gasificación con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y aire de varios carbones minerales a 900 °C y de sus correspondientes pirolizados (a 900°C/ $\text{N}_2$ ), llegando a la conclusión de que no hay diferencias significativas en el comportamiento de los carbones en este intervalo de tamaños. Sin embargo, en el caso de partículas de tamaños mucho menores (entre 10 y 84  $\mu\text{m}$ ), J.Xiumin y col. [88] han observado un aumento de la reactividad frente a  $\text{O}_2$  al disminuir el tamaño de partícula de los carbones minerales empleados, fenómeno que ha sido asociado a un aumento notable del área superficial determinada mediante adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K al disminuir dicho tamaño de partícula.

La información referente a esta variable en el caso de la gasificación con NO es limitada. En uno de los pocos trabajos en los que se analiza este aspecto, M.A.A. Matos y col. [90] estudian la reducción de NO entre 600 y 930 °C con una antracita, utilizándose partículas con diámetros comprendidos entre 0,125 y 2,8 mm. Los autores concluyen que el proceso está controlado químicamente en la mayoría de los casos, con la única excepción de las partículas más grandes cuando reaccionan a la temperatura más elevada, condiciones en las que la difusión de los gases en el interior de los poros parece ser la etapa limitante de la velocidad del proceso.

#### **4.3. Rango y contenido en materia mineral del carbón mineral.**

Entre las muchas definiciones dadas para el término carbón mineral, es interesante la propuesta por R.K. Hessley [91], que lo denomina como “*una mezcla heterogénea muy compleja de compuestos orgánicos y minerales...*”. Debido a esta gran heterogeneidad en la composición y estructura, es preciso establecer una clasificación.

Una de las más extendidas, propuesta por la ASTM<sup>(b)</sup> [92], es la que los clasifica en base al rango. Los grandes grupos que se proponen, en orden decreciente de rango, son: Antracitas, Bituminosos, Subbituminosos y Lignitos [93].

Carbones de diferente rango presentan un apilamiento de sus capas grafiticas diferente, lo que origina una diferente porosidad del material que se mantiene incluso tras la pirólisis si ésta no se lleva a cabo a una temperatura demasiado elevada. Esta diferencia de porosidad, tal y como ya se ha discutido, condiciona su reactividad. En general, los carbones de bajo rango tienden a tener un mayor porcentaje de volumen de poros de gran tamaño que los carbones de mayor rango, por lo que presentan menos limitaciones de difusión durante la gasificación [10]. Otra variable decisiva que condiciona notablemente la reactividad intrínseca de un carbón mineral es su contenido de oxígeno, siendo generalmente superior en carbones de bajo rango.

Hay que tener en cuenta además el efecto catalítico que puede tener la materia mineral inherente del carbón [94,95]. Se ha apuntado que la elevada actividad de algunos lignitos es debida al efecto catalítico del sodio o del calcio presente en la materia mineral [10].

Sin embargo, la presencia de materia mineral no siempre resulta beneficiosa. A.García García y col. [96], al estudiar la reducción de NO con una serie de carbones de diferente rango utilizando potasio como catalizador, observaron en determinados casos la formación de silicatos dobles, en concreto  $K_2CaSiO_4$  y  $KAlSiO_4$ , de naturaleza diferente según el carbón utilizado. Estos compuestos, inactivos como catalizadores de la gasificación dada su elevada estabilidad, se forman debido a la interacción entre el potasio y la materia mineral del carbón durante el tratamiento de pirólisis realizado a las muestras como etapa final del proceso de preparación, antes de llevar a cabo la reducción de NO. En este mismo estudio se demostró que la dispersión del potasio sobre la

---

<sup>b</sup> American Society for Testing and Materials.

superficie carbonosa parecía ser menor en carbones con altos contenidos de materia mineral. Esta menor dispersión dificulta el contacto entre el carbón y el catalizador, facilitando la formación de carbonato de potasio durante la gasificación. La formación de dicho carbonato, inactivo a temperaturas inferiores a  $600^{\circ}C$ , va disminuyendo paulatinamente la capacidad de reducción de NO de las muestras, por imposibilidad de la especie de potasio de cerrar el ciclo catalítico ( $K_xO_y/K_xO_{y+1}$ ).

La formación de carbonato de potasio durante la reacción también se ve afectada por el rango del carbón. En el mencionado estudio realizado por A.García y col. [96], al comparar la reducción de NO con un lignito y una antracita dopados con similares cantidades de potasio, los autores apuntan que la menor actividad de la antracita puede estar relacionada con su menor contenido de oxígeno. Este menor contenido afecta a la dispersión del catalizador [97], siendo mayor en el caso del lignito.

Según estas observaciones, por lo tanto, se puede concluir que, como tendencia general, la reactividad de un carbón mineral en condiciones de gasificación aumenta al disminuir su rango, aunque esta tendencia general puede verse alterada en el caso de emplear catalizadores debido a la posible interacción de los mismos con la materia mineral, como ocurre en el caso del potasio.

#### **4.4. Temperatura del tratamiento de pirólisis.**

Pirolizar un material consiste en someterlo a un tratamiento térmico en una atmósfera no reactiva. Durante la pirólisis de un material carbonoso, también llamada carbonización, se eliminan los componentes volátiles y se produce una reestructuración interna del sólido [98-104]. En algunos carbones bituminosos, la evolución de volátiles durante la etapa plástica alcanzada en la pirólisis origina una expansión inicial de las partículas y da lugar a la formación de un estado intermedio burbujeante que ocasiona un aumento del volumen de macroporos y, en cierta medida, de mesoporos [10].

Desde el punto de vista de la gasificación, en general, la reactividad de un pirolizado disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento debido a un aumento de su cristalinidad, con la consecuente eliminación de los átomos más reactivos situados en los bordes de los grafenos, así como otras imperfecciones [44, 105-107]. Es decir, al aumentar la temperatura de pirólisis disminuye el número de sitios activos en el carbón sobre los que se produce la reacción con las especies gaseosas oxidantes.

Este comportamiento general ha sido observado por A. García García y col. [108] al estudiar la gasificación con NO de una serie de pirolizados de carbón mineral con y sin potasio. En este trabajo se atribuyó la disminución de la reactividad con la temperatura de pirólisis (entre 400 y 700°C) a la menor cantidad de grupos oxigenados superficiales. Como ya se ha adelantado, la descomposición de dichos grupos simultáneamente a la reacción de gasificación, da lugar a la formación en el carbón de nuevos sitios activos donde el ataque directo del NO es muy probable.

En el caso de la gasificación catalizada hay que considerar que si se supera durante el tratamiento de pirólisis la temperatura necesaria para que el propio carbón reduzca al precursor del catalizador habrá un aumento inicial de la actividad importante en contra de la tendencia general [106,108].

Se ha apuntado además la posible sinterización del catalizador durante el tratamiento térmico de pirólisis como una causa adicional que puede explicar la menor reactividad de los pirolizados al aumentar la temperatura del tratamiento [106,109].

Un aspecto sumamente importante de cara a la aplicación práctica de la reducción de NO<sub>x</sub> con carbón al tratamiento de corrientes gaseosas reales, puesto de manifiesto por I. Aarna y E. Suuberg [44], es que existe una mayor dependencia de la reactividad de un carbonizado frente a O<sub>2</sub> que frente a NO al aumentar la temperatura de pirólisis. A partir de este hecho los autores deducen que los sitios activos del carbón sobre los que se

quimisorbe NO y O<sub>2</sub> podrían ser de naturaleza diferente. Esta mayor disminución de la reactividad frente a O<sub>2</sub> que frente a NO al aumentar la temperatura de pirólisis, implícitamente, parece indicar que un aumento de la temperatura del tratamiento debe inducir un aumento de la selectividad del carbón hacia NO, aunque este hecho no ha sido comprobado experimentalmente.

## **5.- CONCLUSIONES.**

Aunque no se conoce en profundidad el mecanismo por el que transcurre la reacción NO-carbón, sí existe un acuerdo unánime de que ésta comienza con la quimisorción del gas sobre la superficie del carbón con la consecuente formación de complejos oxigenados superficiales. Estos complejos juegan un papel fundamental durante la gasificación.

En el caso de la reacción catalizada por metales, éstos facilitan la quimisorción de los óxidos de nitrógeno, transfiriendo el oxígeno procedente de los gases hacia la superficie del carbón.

La desorción de los grupos oxigenados acumulados en la superficie del carbón tras la quimisorción inicial del gas, tanto en el caso de la reacción catalizada como en la no catalizada, está condicionada por la temperatura; a temperaturas próximas a la ambiente no se produce desorción, por lo que la reacción se detiene una vez saturados los sitios activos de la superficie. En condiciones de gasificación, la relación CO/CO<sub>2</sub> aumenta con la temperatura.

La velocidad de gasificación de carbón con NO se ve incrementada por la presencia de oxígeno, debido a la formación de NO<sub>2</sub> y a la creación de sitios activos en el carbón por el propio ataque a la superficie del sólido de ésta molécula oxidante. La presencia de CO también resulta beneficiosa debido, según la teoría más extendida

actualmente, a que la superficie del carbón es capaz de catalizar la reducción de NO con el propio monóxido de carbono.

Algunas de las variables intrínsecas al propio material carbonoso que más afectan a su velocidad de gasificación son su porosidad más estrecha (principalmente microporosidad) y la temperatura de pirólisis, aumentando la reactividad con el incremento de la porosidad y disminuyendo, como tendencia general, con la temperatura de pirólisis. En el caso de los carbones minerales, lo más habitual es que su reactividad sea mayor cuanto menor sea su rango.

## 5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. Kohl y R. Nielsen. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company. Texas (1997).
- [2] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1261 (1993).
- [3] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1363 (1993).
- [4] J.M. Beer. *Prog. Eng. Comb. Sci.* **26**, 301 (2000).
- [5] J.L. Vernon. *Pollution control for industrial coal-fired boilers*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [6] A. Hjalmarsson y H.N. Soud. *NO<sub>x</sub> control installations on coal-fired plants*. IEA Coal Research. Londres (1991).
- [7] L.K. Chan, A.F. Sarofin y J.M. Beér. *Comb. Flame* **52**, 37 (1983).
- [8] K.M. Thomas. *Fuel* **76**, 457 (1997).
- [9] V.V. Lissiansky, V.M. Zamansky y P.M. Maly. *Comb. Flame* **125**, 1118 (2001).
- [10] J.L. Johnson. *Kinetics of Coal Gasification*. John Wiley&Sons. Nueva York (1977).
- [11] A.M. Carpenter. *Coal Gasification*. IEA Coal Research. Londres (1988).

- [12] H.W. Edwards. *Air pollution and its control. AIChE Symposium Series* **68**, 126 (1972).
- [13] W.F. Defroot y G.N. Richards. *Carbon* **29**, 179 (1991).
- [14] N.N. Greenwood y A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Pergamon Press. Oxford (1984).
- [15] G.F. Morrison. *Understanding pulverised coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1986).
- [16] W.C. Patterson. *Coal-Use Technology. New Challenges, new responses*. Financial Times Management Reports. Londres (1993).
- [17] J. Moulijn y F. Kapteijn. *Carbon* **33**, 1155 (1995).
- [18] S.G. Chen y R.T. Yang. *Energy Fuels* **11**, 421 (1997).
- [19] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [20] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Energy Fuels* **13**, 1145 (1999).
- [21] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J.Chem.Soc., Chem Commun.* 1085 (1984).
- [22] H. Teng, E. Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).
- [23] T. Okuhara y K. Tanaka. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1**, 3657 (1986).
- [24] H. Miettinen. *Energy Fuels* **10**, 197 (1996).
- [25] H. Miettinen y M. Abul-Milh. *Energy Fuels* **10**, 421 (1996).
- [26] R.M. Harrison. *Understanding our enviroment: An introduction to enviromental Chemistry and Pollution*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge (1992).
- [27] R.N. Smith, J. Swinehart y D. Lesnini. *J. Phys.Chem.* **63**, 544 (1959).
- [28] H. Yamashita y A. Tomita. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [29] Y.H. Li, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1 (1998).
- [30] H. Teng y E.M. Suuberg. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 416 (1993).

- [31] H. Teng y E.M. Suuberg. *J. Phys. Chem.* **97**, 478 (1993).
- [32] P. Chambrion, T. Suzuki, Z. Zhang, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **11**, 681 (1997).
- [33] T. Kyotani y A. Tomita. *The European Carbon Conference "Carbon 98"*, 441. Strasburgo (1998).
- [34] P. García, F. Coloma, C. Salinas Martínez de Lecea y F. Mondragón. *Fuel Proc. Technol.* **77**, 255 (2002).
- [35] P. Chambrion, H. Orikasa, T. Suzuki, T. Kyotani y A. Tomita. *Fuel* **6**, 493 (1997).
- [36] P. Chambrion, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **12**, 416 (1998).
- [37] J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl y J. Find. *Carbon* **38**, 715 (2000).
- [38] P.L. Walker, R.L. Taylor y J.M. Ranish. *Carbon* **3**, 411 (1991).
- [39] H.P. Boehm. *Carbon* **32**, 759 (1994).
- [40] A.A. Lizzio, H. Jiang y L.R. Radovic. *Carbon* **28**, 7 (1990).
- [41] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn y D. Cazorla Amorós. *Carbon* **32**, 1223 (1994).
- [42] Q. Zhuang, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **10**, 169 (1996).
- [43] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas y J.J.M. Órfão. *Carbon* **37**, 1379 (1999).
- [44] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Fuel* **76**, 475 (1997).
- [45] K. Tabor, L. Gutzwiller y M.J. Rossi. *Geoph. Res. Let.* **20**, 1431 (1993).
- [46] K. Kaneko, Y. Nakahigashi y N. Nagaka. *Carbon* **26**, 327 (1988).
- [47] I. Mochida, Y. Kawabuchi, S. Kawano, Y. Matsumura y M. Oshikawa. *Fuel*, **76**, 543 (1997).
- [48] G.Q. Lu y K.C. Toh. *Gas Sep. Purif.* **7**, 225 (1993).
- [49] D.G. Roberts y D.J. Harris. *Energy Fuels* **14**, 483 (2000).
- [50] T. Furusawa, D. Kunii, A. Ogurna y N. Yamada. *Int. Chem. Eng.* **20**, 239 (1980).



- [51] S. Wongtanakitcharoen, T. Tatiyakiatissakun, T. Rirksomboon, R.Q. Long, S. Osuwan, P. Malakul y R.T. Yang. *Energy Fuels* **15**, 1341 (2001).
- [52] C. Marquez Álvarez, I. Rodríguez Ramos y A. Guerrero Ruiz. *Carbon* **34**, 339 (1996).
- [53] C. Márquez Álvarez, I. Rodríguez Ramos y A. Guerrero Ruiz. *Carbon* **34**, 1509 (1996).
- [54] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop y J.A. Moulijn. *17<sup>th</sup> Carbon Conference*, 181c Kentucky (1985).
- [55] T. Inui, T. Otawa y Y. Takegami. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 94 (1980).
- [56] I. Mochida y K. Sakanishi. *Fuel* **79**, 221 (2000).
- [57] T. Miyazaki, N. Tokubuchi, M. Inoue, M. Arita e I. Mochida. *Energy Fuels* **12**, 612 (1998).
- [58] T. Miyazaki, N. Tokubuchi, M. Inoue, M. Arita e I. Mochida. *Energy Fuels* **12**, 870 (1998).
- [59] I. Mochida y T. Miyazaki. *Energy Fuels* **12**, 939 (1998).
- [60] M.C. Palma, J.F. Silva. D. Mckee y L.S. Lobo. *The European Carbon Conference "Carbon 96"*, 662. Newcastle (1996).
- [61] S.L. Wu y K. Lisa. *Energy Fuels* **12**, 457 (1998).
- [62] Y. Ohtsuka y K. Asami. *Catal. Today* **39**, 111 (1997).
- [63] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **76**, 499 (1997).
- [64] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **25**, 11 (2000).
- [65] M. J. Illán Gómez, S. Brandán, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **80**, 2001 (2001).
- [66] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [67] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).

- [68] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995)
- [69] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 540 (1995).
- [70] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 976 (1995).
- [71] H. Watts. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 93 (1958).
- [72] R. Meijer. *Tesis doctoral*. Universidad de Amsterdam (1992).
- [73] S.W. Churchill. *Energy Convers. Mgmt.* **38**, 1335 (1997).
- [74] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [75] J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl y J. Find. *Carbon* **38**, 729 (2000).
- [76] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [77] T. Suzuki, T. Kyotani y A. Tomita. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2840 (1994).
- [78] M.J. Illán, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [79] H.W. Edwards. *Air Pollution and its control. AiChE Symposium series* **126**, 68 (1972).
- [80] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [81] A. Molina y F. Mondragón. *Fuel* **77**, 1831 (1998).
- [82] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y J.M.Calo. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [83] J.M. Calo, E.M. Suuberg, I. Aarna, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y M.J.Illán Gómez. *Energy Fuels* **13**, 761 (1999).
- [84] I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara y S. Ida. *Fuel* **64**, 1054 (1985).

- [85] P. Salatino, O. Senneca y S. Masi. *Carbon* **36**, 443 (1998).
- [86] T. Wigmans. *Carbon* **27**, 13 (1989).
- [87] Y.H. Li, L.R. Radovic, G. Q.Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).
- [88] J. Xiumin, Z. Chuguang, Y. Che, L. Dechang, Q. Jianrong y J. Jubin. *Fuel* **81**, 793 (2002).
- [89] S. Hanson, J.W. Patrick y A. Walker. *Fuel* **81**, 531 (2002).
- [90] M.A.A. Matos, F.J.M.A. Pereira y J.M.P. Ventura. *Fuel* **69**, 1435 (1990).
- [91] R.K. Hessley, J. Wreasoner y J.T. Riley. *Coal Science*. John Wiley&Sons, Inc. Nueva York (1986).
- [92] *American Society for Testing and Materials*, ASTM, Standard Part, 26 (1978).
- [93] J.G. Speight. *The Chemistry and Technology of Coal*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1994).
- [94] J. Yang, E. Sanchez Cortezón, N. Pfänder, U. Wild, G. Mestl, D. Herein, J. Find y R. Schlögl. *Carbon* **38**, 2029 (2000).
- [95] K.J. Hüttinger y C. Nattermann. *Fuel* **73**, 10 (1994).
- [96] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [97] G. Mul, F. Kapteijn y J. Moulijn. *Carbon* **37**, 401 (1999).
- [98] G. Matuschek y A.A. Kettrup. *J. Anal. Appl. Pyr.* **51**, 223 (1999).
- [99] B. Feng, S.K. Bhatia y J.C. Barry. *Carbon* **40**, 481 (2002).
- [100] J.A. Menéndez, B. Xia, J. Phillips y L.R. Radovic. *Langmuir* **13**, 3414 (1997).
- [101] A. Strugala. *Fuel* **81**, 1119 (2002).
- [102] J.K. Lee, D.J. Suh, S. Park y D. Park. *Fuel* **72**, 935 (1993).
- [103] B. Xia, J. Phillips, C. Chen, L.R. Radovic, I.F. Silva y J.A. Menéndez. *Energy Fuels* **13**, 903 (1999).

- 
- [104] Y. Zhuo, R. Messenböck, A.G. Collot, A. Megaritis, N. Paterson, D.R. Dugwell y R. Kandiyoti. *Fuel* **79**, 793 (2000).
- [105] X. Chu y L.D. Schmidt. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1359 (1993).
- [106] M.J. Illán Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea, A. Linares Solano y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [107] L. Lu, C. Kong, V. Sahajwalla y D.Harris. *Fuel* **81**, 1215 (2002).
- [108] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [109] C.H. Bartholomew. *Appl. Catal. A* **212**, 17 (2001).

## **CAPÍTULO 3**

---

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

## **1.- MATERIALES.**

La mayor parte de las muestras utilizadas en el presente estudio han sido preparadas a partir de carbón mineral y potasio, habiéndose conformado como pellets o briquetas utilizando una disolución comercial de ácidos húmicos como aglomerante. Estas muestras han sido preparadas siguiendo el procedimiento general que va a describirse en la presente sección. Dicho procedimiento ha sido seleccionado a partir de resultados obtenidos en estudios previos [1-6]. Sin embargo, se han utilizado muestras de otras características en determinados capítulos de esta memoria. El procedimiento de preparación de estas otras muestras utilizadas puntualmente será descrito en la sección experimental del capítulo correspondiente en el que son estudiadas.

### **1.1. Materiales de partida.**

Los materiales de partida empleados para la preparación de los pellets de carbón, potasio y ácido húmico empleados en esta investigación son:

#### *Carbón mineral.*

Todas las muestras han sido preparadas con un carbón bituminoso alto en volátiles A de la mina M<sup>a</sup> Isabel de Puertollano en Ciudad Real (España) denominado A3. Éste ha sido molturado y tamizado, escogiéndose la fracción de tamaño de partícula comprendida entre 0,1 y 0,2 milímetros. En la Tabla 3.1 se incluye el análisis elemental y el análisis inmediato del carbón mineral. Ambos análisis se han realizado a partir del tamaño de partícula seleccionado.

**Tabla 3.1.** Análisis elemental e inmediato del carbón A3 utilizado en la preparación de las briquetas y pellets.

Análisis elemental (%)				Análisis inmediato (%)			
Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno	Azufre	Humedad	Materia volátil	Cenizas	Carbono fijo
1,7	82,1	1,2	0,7	5,7	28,1	7,7	58,5

También se han caracterizado mediante Fluorescencia de Rayos X las cenizas del carbón A3. En la Tabla 3.2 se incluyen los elementos más abundantes (concentración > 0,1%) y sus porcentajes en peso en dichas cenizas.

**Tabla 3.2.** Caracterización mediante Fluorescencia de Rayos X de las cenizas del carbón mineral A3 empleado en la preparación de las muestras.

Elemento	Concentración (% en peso)	Elemento	Concentración (% en peso)
Si	43,37	Mg	0,94
Al	21,88	P	0,49
Fe	18,05	V	0,17
K	5,52	Zn	0,17
S	2,31	Sr	0,15
Ca	1,92	Mn	0,14
Ti	1,72	Ni	0,11

### *Ácido húmico.*

Las sustancias húmicas están compuestas de moléculas orgánicas de elevado peso molecular que suelen encontrarse en suelos, aguas y lignitos como consecuencia de la degradación de materia orgánica [7]. Es difícil definir su composición dada la elevada heterogeneidad que presentan. En general suele distinguirse entre:

- Ácidos húmicos: fracción soluble en medio acuoso alcalino.
- Ácidos fúlvicos: fracción soluble en agua a cualquier pH.
- Humina: fracción no soluble en agua a ningún pH.

Las sustancias húmicas se utilizan habitualmente como fertilizantes para suelos destinados al cultivo, pues son nutrientes fácilmente absorbibles por las plantas. Para aislarlos de los precursores se utilizan soluciones básicas, por lo que las mezclas comercializadas contienen tanto ácidos húmicos como fúlvicos (en proporciones diferentes según la procedencia) y un alto contenido en álcali.

Tal y como ya se ha adelantado, en este estudio se han utilizado sustancias húmicas como aglomerante para conformar el carbón A3 en forma de briquetas y pellets [5,8]. La disolución utilizada, con un 11% en peso de ácidos húmicos y un 5% de fúlvicos según los datos del proveedor (Jiloca Industrial S.A.), procede de leonardita, material intermedio entre la turba y el lignito muy rico en materia orgánica [9]. En lo sucesivo se hará alusión a este aglomerante como disolución de “*ácidos húmicos*”.

La utilización de este aglomerante tiene la ventaja, respecto a los habitualmente empleados para aglomerar carbón (breas, alquitranes, melazas, resinas, etc.), de que el potasio, catalizador de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón, está contenido intrínsecamente en el aglomerante. La cantidad de potasio de la disolución comercial utilizada en este estudio, determinada mediante ICP-AES, es del 5,0 % en peso.



### *Hidróxido potásico.*

El hidróxido potásico se ha empleado con objeto de incorporar a determinadas muestras una cantidad adicional de catalizador a la introducida por la disolución de ácidos húmicos. En un estudio previo se demostró que empleando KOH para incrementar la cantidad de catalizador, las muestras resultaban ser más selectivas hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con  $\text{O}_2$  que si dicha cantidad adicional se incrementa aumentando la relación aglomerante/carbón [6].

El KOH utilizado en este trabajo, con un 85% de pureza según los datos del proveedor, ha sido suministrado por Scharlau.

### **1.2. Método de preparación de las briquetas y pellets de potasio, carbón y ácido húmico.**

Tal y como se ha adelantado, la mayor parte de las muestras de potasio, carbón y ácido húmico han sido conformadas como pellets. Sin embargo, ocasionalmente también se han preparado briquetas con estos materiales de partida. Las briquetas y los pellets de carbón mineral A3 y potasio aglomerados con ácidos húmicos han sido preparados del siguiente modo:

1.- Adición del aglomerante al carbón mineral ( $1,2 \text{ ml}_{\text{aglomerante}}/\text{g}_{\text{carbón}}$ ). Con el fin de conseguir la máxima reproducibilidad siempre se han utilizado 20 gramos de carbón.

2.- Adición de la mínima cantidad de agua necesaria para que el carbón quede totalmente mojado. En las muestras en las que se ha deseado conseguir una cantidad final de catalizador superior a la incorporada por el aglomerante se ha disuelto la masa de KOH necesaria en este mínimo volumen de agua. Se han preparado diversas muestras con cantidades finales de potasio que varían entre el 7,9% en peso (sin adición de KOH) hasta

el 21,0% (adición de  $0,31 \text{ g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{carbón}}$ ). En la sección experimental de cada capítulo se indicarán las cantidades de KOH utilizadas en la preparación de las muestras estudiadas.

3.- Mezclado mediante agitación en placa magnética durante 30 minutos.

4.- Secado de la mezcla en una estufa convencional a  $110^{\circ}\text{C}$  durante doce horas.

5.- Conformación como briquetas o pellets:

- Briquetas: Se introduce la mezcla en un molde cilíndrico y se aplica una presión de  $2500 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  mediante un émbolo accionado por una prensa de la firma comercial *BUEHLER*, modelo *Simplement-2* (Figura 3.1a). Para facilitar el prensado, la mezcla se humedece ligeramente antes de introducirse en la prensa. El tamaño de las briquetas obtenidas es de 3,2 cm de diámetro y 1,5 cm de altura.
- Pellets: Se conforman mediante extrusión empleando el dispositivo mostrado en la Figura 3.1b. Éste está provisto de un émbolo accionado manualmente que hace fluir la mezcla a través de los pequeños orificios perforados en la base. En este caso, la cantidad de agua que se ha de adicionar a la mezcla antes de la extrusión es ligeramente superior que en el caso de las briquetas. Tras eliminar durante unos minutos parte de la humedad en una estufa a  $110^{\circ}\text{C}$ , los pellets obtenidos, con un diámetro de 1 mm y una longitud variable del orden de varios centímetros, son fragmentados longitudinalmente en pellets homogéneos 0,8 cm de longitud aproximadamente.

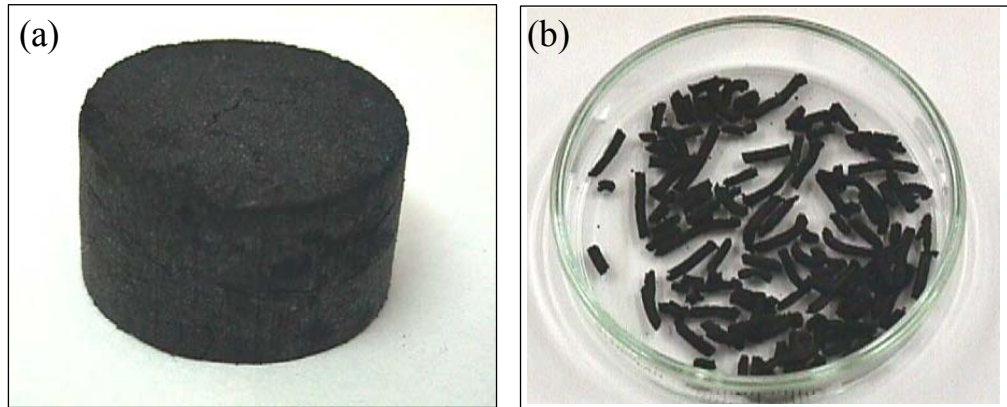


**Figura 3.1.** Prensa para la conformación de las briquetas (a) y dispositivo manual para la conformación de los pellets (b).

6.- Secado de los materiales conformados en una estufa convencional a 110°C durante doce horas.

7.- Pirólisis en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (80 ml/min) durante dos horas a 500 o 700 °C en un horno horizontal de lecho fijo. La velocidad de calentamiento es en ambos casos de 10°C/min.

En la Figura 3.2 se presenta una fotografía de una briqueta y de algunos pellets obtenidos mediante los procesos de conformación descritos.



**Figura 3.2.** Briqueta (a) y pellets (b) de carbón y potasio conformados con una disolución comercial de ácidos húmicos como aglomerante.

Uno de los parámetros que suele emplearse para caracterizar físicamente las briquetas destinadas a ser usadas como combustible es la *resistencia a la compresión*, es decir, la máxima presión que puede soportar la briqueta antes de fragmentarse. La resistencia a la compresión media de las briquetas elaboradas mediante el procedimiento descrito en esta sección es de 2483 KPa, comparable a la que presentan briquetas preparadas de un modo equivalente utilizando melaza (2592 KPa), aglomerante de carbón de uso más frecuente. Se ha sugerido que, para la aplicación que se pretende, la resistencia a la compresión mínima que deben tener las briquetas es de 350 Kpa [10].

## 2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

A continuación se hace una descripción de las principales técnicas experimentales utilizadas en este trabajo de investigación así como de los dispositivos y equipos empleados. En general, las técnicas utilizadas pueden clasificarse en dos grupos, según se apliquen para caracterizar la composición química, porosidad, etc. de las muestras o para estudiar aspectos relacionados con su reactividad hacia mezclas gaseosas que contienen  $\text{NO}_x$ .

### 2.1. Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.

#### 2.1.1. Termogravimetría.

La termogravimetría es una técnica que se basa en la determinación de las variaciones de masa de una muestra al ser sometida a un determinado programa de temperaturas. El control de la atmósfera a la que se somete la muestra durante el tratamiento térmico ofrece la posibilidad de descomponer especies en gas inerte o llevar a cabo reacciones químicas utilizando una mezcla de gases reactiva. Las aplicaciones de esta técnica son innumerables, habiéndose utilizado para análisis tanto cualitativos como cuantitativos [11]. En esta memoria de Tesis se ha empleado con dos fines:

- *Análisis inmediato.* El análisis inmediato del carbón mineral empleado en la preparación de las briquetas y los pellets se ha llevado a cabo calentando una muestra del mismo (10 mg aproximadamente) a una velocidad de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera inerte de He ( $60 \text{ ml}/\text{min}$ ) desde temperatura ambiente hasta  $1000^\circ\text{C}$ , manteniéndose en estas condiciones hasta la estabilización del peso. Durante este tratamiento se produce una primera pérdida de peso a temperaturas del orden de  $100^\circ\text{C}$  asociada a la eliminación de humedad y otra a temperaturas más elevadas que permite determinar el porcentaje de materia volátil que contiene el carbón mineral. A continuación, la muestra se enfría hasta

temperatura ambiente, para después calentarla de nuevo a razón de 10°C/min en atmósfera oxidante (60 ml/min de He + 60 ml/min de aire) hasta 800°C hasta estabilización del peso. La pérdida de peso observada durante la combustión está relacionada con el porcentaje de carbono fijo del carbón mineral, y la masa residual tras dicho tratamiento se asocia al porcentaje de cenizas.

- *Quimisorción de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>*. Una masa de muestra de 20 mg aproximadamente es calentada en atmósfera inerte de He (90 ml/min) hasta la estabilización de la temperatura a la que se desea llevar a cabo la quimisorción. A continuación se permuta el gas inerte por una corriente del gas a quimisorber. La ganancia de peso durante este tratamiento se relaciona con la cantidad de CO<sub>2</sub> o SO<sub>2</sub> quimisorbida, según el caso.

Para la aplicación de esta técnica se ha empleado una termobalanza TG-STANTON REDCROFT 780 acoplada a un PC para la adquisición automática de datos. El sistema consta de una microbalanza electrónica, un horno en el que se coloca la muestra dentro de un crisol de platino y un regulador de temperaturas. También cuenta con un sistema de refrigeración para controlar las etapas de enfriamiento. Un panel semiautomático de control de gases permite seleccionar la composición y caudal de la mezcla gaseosa que fluye a través del horno.

### 2.1.2. *Isotermas de adsorción de gases.*

Una isoterma de adsorción es la medida sucesiva de las cantidades adsorbidas de un cierto gas por un sólido en función de la presión de equilibrio cuando el sólido y el gas son puestos en contacto en un recipiente cerrado a una temperatura constante. La cantidad de gas adsorbido por el sólido está relacionada con su porosidad, por lo que se han desarrollado diferentes procedimientos basados en este principio para obtener información sobre la textura porosa de sólidos.

Las isothermas de adsorción más utilizadas para determinar la microporosidad en carbones son las de  $N_2$  a 77K y de  $CO_2$  a 273K. Se ha demostrado que la microporosidad de un carbón está relacionada con su reactividad frente a NO [12]. En este trabajo se ha empleado un equipo volumétrico Quantachrome (modelo Autosorb-6) para este tipo de caracterización de las muestras. Para una correcta determinación de la porosidad, las muestras son previamente desgasificadas mediante un sistema de vacío y calefacción simultánea antes de realizarse las medidas para la obtención de las isothermas de adsorción. El volumen de microporos se ha obtenido mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los puntos experimentales de dichas isothermas [13].

### *2.1.3. Porosimetría de mercurio.*

La porosimetría de mercurio es una técnica experimental que permite cuantificar el volumen de macroporos y la mayor parte del volumen de mesoporos de un sólido poroso, completando la información sobre la textura porosa del material deducible a partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  a 77K y a 273K respectivamente.

El principio de la técnica se basa en que, al sumergir un adsorbente sólido en un líquido que no “moja” como el mercurio, éste penetra en los poros sólo por la acción de la presión, de modo que cuanto mayor es la presión ejercida sobre el líquido menor es el tamaño de los poros que se llenan. Mediante esta técnica es posible obtener la distribución de poros con diámetro comprendido entre 7,6 y 15000 nm, asociados a presiones de 1 a 2000  $Kg/cm^2$ .

El equipo empleado en este estudio es un porosímetro de mercurio Carlo Erba 2000.

#### 2.1.4. Análisis elemental.

Esta técnica permite cuantificar las cantidades de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno en carbones y en muestras con matriz carbonosa como las empleadas en este estudio. La técnica consiste en realizar una combustión controlada de la muestra en una atmósfera de oxígeno puro, haciendo pasar los gases formados a través de un sistema de columnas con reactivos específicos (cobre metálico y  $\text{WO}_3$ ) que aseguran la transformación completa de los gases generados tras la oxidación del C, N, S e H de la muestra en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. Estos gases son sometidos a un control riguroso de su presión, temperatura y volumen. El sistema emplea una columna cromatográfica para separarlos y son cuantificados mediante un detector de conductividad térmica.

El equipo empleado para la aplicación de esta técnica, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es de la casa comercial Carlo Erba Instruments (modelo EA 1108-elemental analyser).

#### 2.1.5. Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).

Esta técnica cuantitativa de gran precisión se basa en analizar la radiación ultravioleta/visible emitida por un determinado elemento químico al ser excitado en un plasma, gas ionizado altamente energético.

En este trabajo de investigación, esta técnica se ha empleado para determinar la cantidad total de potasio contenida en las muestras. Puesto que el metal debe estar en disolución para poder ser cuantificado, éste es extraído con HCl (1M) en un dispositivo de reflujo tipo Soxhlet durante ocho horas. En estudios previos se ha demostrado que una



prolongación de dicho tiempo no conduce a cambios en la cantidad de potasio extraída [14].

El equipo utilizado, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es de la casa comercial Perkin-Elmer (modelo OPTIMA 3000).

#### 2.1.6. Difracción de Rayos X (DRX).

Los Rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta comprendida entre  $10^{-5}$  y  $100 \text{ \AA}$  aproximadamente. Cuando se usa con fines analíticos se emplean longitudes de onda de  $0,1$  a  $25 \text{ \AA}$ . Al igual que ocurre con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia con la que interactúa da lugar a dispersión. En el caso de estructuras sólidas cristalinas, el solapamiento de los diferentes frentes de onda difractados por las sucesivas capas de átomos puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red ( $d$ ), de la longitud de onda de la radiación empleada ( $\lambda$ ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido ( $\theta$ ).

En 1912, W.L. Bragg demostró que para que una interacción sea constructiva se ha de cumplir la conocida ecuación

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

siempre que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión (átomos o iones) estén distribuidos en el espacio de forma muy regular. En esta ecuación “ $n$ ” es un número entero.

La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (habitualmente  $2\theta$ ) se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Esta técnica es de máxima utilidad para el estudio cualitativo (e incluso cuantitativo en algunos casos) de materiales sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de cristales y la posición de los átomos en la red [11].

En este trabajo se ha empleado para identificar las diferentes especies cristalinas presentes en las muestras. El equipo utilizado, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es un difractómetro de polvo 2002 Seifert con una fuente de Cu con monocromador de grafito y detector de centelleo de NaI. El cátodo de cobre trabaja a 35 mA y 42kV. La velocidad de barrido empleada ha sido de 2 °/min y el intervalo de  $2\theta$  de 6° hasta 90°.

#### 2.1.7. Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Las técnicas analíticas basadas en los fenómenos de *Fluorescencia* consisten en excitar un analito con una radiación electromagnética adecuada, analizando el espectro de emisión originado debido a la absorción de fotones. Las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no implican un cambio de espín del electrón, por lo que la excitación cesa casi inmediatamente ( $<10^{-5}$  s).

La Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X es la técnica empleada normalmente cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental de una sustancia. Mediante esta técnica es posible determinar los elementos del Sistema Periódico comprendidos entre el flúor y el uranio en muestras sólidas y en líquidos. Asimismo, mediante la utilización de los patrones adecuados, es posible realizar análisis cuantitativos.

En este trabajo de investigación se ha utilizado el equipo disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (Philips, modelo PW1480 que incorpora un software de análisis semicuantitativo UNIQUANT II).

#### *2.1.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM).*

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que aporta información morfológica y topográfica de la superficie de un sólido. Para obtener una imagen de una superficie, ésta es barrida con una haz de electrones muy fino y de alta energía que origina diversos tipos de señales, como electrones retrodispersados, electrones secundarios, etc., empleadas para analizar la superficie. Las muestras que son conductoras de la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la circulación de electrones permite minimizar los problemas asociados a la generación de carga. Las muestras no conductoras se deben recubrir con una película metálica lo suficientemente delgada para no enmascarar los detalles de la superficie.

El equipo utilizado principalmente en este estudio, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, es un JEOL modelo JSM-840, con una magnificación máxima de 300.000 aumentos. Dispone de una Unidad Fotográfica con cámaras Mamiya 6x7 y Polaroid. También está provisto de una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X (EDX), Link modelo QX-200, lo que permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa (puntual, lineal o superficial) de los elementos químicos de la muestra con número atómico mayor que 9. Las muestras carbonosas utilizadas en este trabajo, sin embargo, al ser muy poco conductoras, se han tenido que recubrir con oro para su estudio, lo que ha imposibilitado dicho análisis de la superficie. En los casos en los que se ha deseado caracterizar cualitativamente la superficie de la muestra mediante EDX se ha empleado un equipo HITACHI S-3000N de características similares al anterior, pero que tiene la posibilidad de modificar la presión de vacío en la cámara de muestra, lo que permite prescindir del recubrimiento metálico.

### 2.1.9. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (DRFTIR).

La región infrarroja del espectro incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre 12800 y 10  $\text{cm}^{-1}$  o lo que es lo mismo, longitudes de onda entre 0,78 y 1000  $\mu\text{m}$ . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (longitudes de onda entre 2,5 y 50  $\mu\text{m}$ ).

El principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas, por lo que podrá ser identificada.

Basándose en este principio general se han desarrollado diversas técnicas analíticas. La *espectroscopía de reflectancia difusa* es la más apropiada para el trabajo con sólidos finamente divididos, como es el caso de las muestras empleadas en este trabajo. Cuando se irradia un sólido pulverulento, la radiación penetra a través de la superficie de la capa de partículas, excita los modos de vibración de las distintas especies presentes y se dispersa en todas direcciones produciéndose un espectro de reflectancia que dependerá de la composición de la muestra. Esta radiación dispersada es transportada hasta un detector mediante un sistema de espejos.

En este trabajo se ha utilizado un espectrofotómetro FTIR Mattson modelo Infinit MI60 con accesorio de reflectancia difusa modelo COLLECTOR de SpectraTech sobre el que se ha instalado una cámara de ambiente controlado (Spectra Tech, modelo 0030-100). La codificación y decodificación de la señal en este equipo se hace mediante *Transformada de Fourier*. La cámara de ambiente controlado tiene la posibilidad de trabajar en vacío o a presión, de regular el paso de gases reactivos y de controlar la

temperatura a la que se encuentra la muestra en cada momento. Esto ha permitido estudiar “*in situ*” la posible sulfatación del catalizador cuando en la corriente de gases reactiva, además de NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub>, hay también SO<sub>2</sub>.

#### 2.1.10. Espectroscopía de fotones de Rayos X (XPS).

Esta técnica se basa en la emisión de los electrones de las capas más internas de un átomo cuando éste es irradiado con un haz de longitud de onda lo suficientemente pequeña. La capacidad de análisis se basa en que la energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con la energía de ligadura de dicho electrón al átomo del que procede. Esta técnica permite analizar muestras sólidas tanto cualitativa como cuantitativamente, permitiendo discriminar en muchos casos entre los diferentes estados de oxidación de un elemento químico e incluso apreciar diferencias energéticas según el entorno en el que se encuentre el átomo [15].

Desafortunadamente, en el caso del potasio no es posible alcanzar tal precisión por lo que la técnica sólo es aplicable con fines cualitativos y cuantitativos.

En este trabajo se ha utilizado para determinar cómo se distribuye el potasio sobre la matriz carbonosa de las muestras. Hay que tener en cuenta que la radiación utilizada en esta técnica no penetra en el interior de los sólidos, (penetración ~1 nm), por lo que la información que aporta es exclusivamente de su superficie externa. Comparando las cantidades de potasio cuantificadas mediante XPS con las cantidades totales cuantificadas mediante ICP se consigue determinar si el potasio se distribuye homogéneamente en toda la muestra o si se acumula preferentemente en la superficie. También se ha utilizado para determinar el porcentaje de carbono superficial en las muestras.

Los espectros de XPS se han obtenido con un espectrómetro VG-Microtech Multilab, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de

Alicante. Se ha empleado la radiación de Mg K $\alpha$  (1253,6 eV) trabajando con el detector en el modo de energía constante con una energía de paso de 50 eV. El detector cuenta con nueve fotomultiplicadores. La presión en la cámara de análisis se mantuvo en  $5 \cdot 10^{-10}$  mBares. Las escalas de energía de enlace (BE) y energía cinética Auger (KE) fueron establecidas tomando como referencia la transición C1s a 284,6 eV. La precisión en la determinación de los valores de BE y KE es de  $\pm 0,2$  y  $\pm 0,3$ , eV respectivamente. Los valores de BE y KE fueron obtenidos utilizando el *Peak-fit Program* incorporado en el programa informático de control del espectrómetro.

## **2.2. Dispositivos experimentales para estudiar la actividad de las muestras hacia NO<sub>x</sub>.**

### *2.2.1. Reactor acoplado a analizadores de gases NDIR-UV (R-AG).*

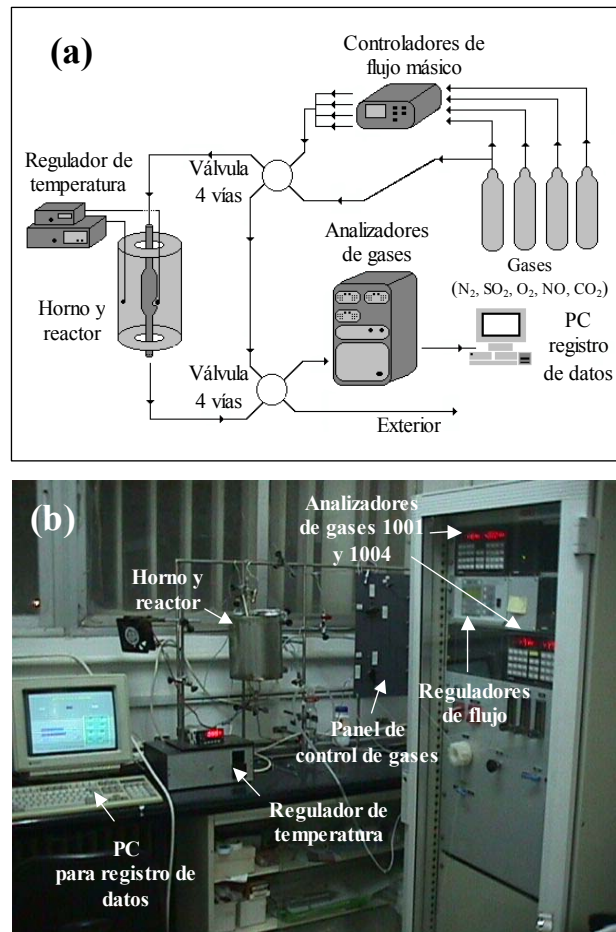
Este dispositivo experimental consta de un reactor tubular de cuarzo colocado en posición vertical dentro del cual se ubica la muestra. Se dispone de dos reactores con diámetros internos de 1 y 2,3 cm respectivamente, utilizándose uno u otro en función de la cantidad de muestra que se desee utilizar en cada tipo de experimento. El reactor se encuentra en el interior de un horno que permite su calentamiento hasta una temperatura máxima de 900°C. El control de esta variable se hace mediante dos termopares que envían lecturas instantáneas de las temperaturas a las que se encuentran la muestra y la pared interna del horno a un PC de registro de datos y al módulo de regulación de temperatura respectivamente.

Un panel de control permite seleccionar la mezcla gaseosa que se introduce al reactor por su extremo superior, empleándose cuatro *reguladores de flujo másico* para fijar los caudales parciales de cada uno de los componentes de la mezcla reactiva. El componente mayoritario de dicha mezcla así como el gas inerte empleado como atmósfera no reactiva es nitrógeno. Los otros tres canales pueden ser utilizados para

introducir uno o más de los siguientes gases: NO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. La mezcla de los gases individuales que componen la mezcla reactiva se lleva a cabo muy próxima a la entrada del reactor, por lo que en mezclas con NO y oxígeno se asume que la mayor parte de los óxidos de nitrógeno se encuentran como NO en el momento de la reacción, siendo muy baja la proporción de NO<sub>2</sub>. En los experimentos en los que se ha utilizado vapor de agua, la mezcla gaseosa se hace pasar a través de un saturador a 60°C y la conducción hasta el reactor se mantiene calefactada a 80°C. A partir del consumo de agua en el saturador, se ha estimado que la corriente gaseosa contiene un 2% aproximadamente de vapor de agua tras atravesar dicho saturador.

El extremo inferior del reactor está conectado a tres analizadores de gases de la firma comercial Fisher-Rosemount para la determinación de CO y CO<sub>2</sub> (modelo BINOS 100), SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (modelo BINOS 1001) y NO y NO<sub>2</sub> (modelo BINOS 1004). El principio de operación de estos analizadores es la absorción selectiva de radiación ultravioleta/visible (SO<sub>2</sub>) o infrarroja (NO, NO<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>). La única excepción es el oxígeno, que es cuantificado mediante una célula química.

En la Figura 3.3a se presenta un esquema del dispositivo experimental y en la Figura 3.3b una fotografía del mismo.



**Figura 3.3.** Reactor acoplado a analizadores de gases. Esquema (a) y fotografía (b) del dispositivo.

Utilizando este dispositivo experimental se han llevado tres tipos de ensayos para estudiar la actividad de las muestras: *Reacciones a Temperatura Programada (RTP)*, *Reacciones Isotermas de dos horas ( $RI_{2h}$ )* y *Reacciones Isotermas de larga duración ( $RI_{ld}$ )*. También se han llevado a cabo ensayos de *Desorción a Temperatura Programada (DTP)* para estudiar la química superficial de las muestras originales o tras reacción.



*Reacciones a temperatura programada (RTP).*

Este tipo de ensayo consiste en hacer reaccionar la muestra sólida con una corriente gaseosa que se hace circular por el reactor al tiempo que se modifica la temperatura. Generalmente ésta se aumenta progresivamente a una velocidad controlada desde temperatura ambiente hasta alcanzar un máximo deseado, haciendo un seguimiento de la concentración de los gases a la salida del reactor.

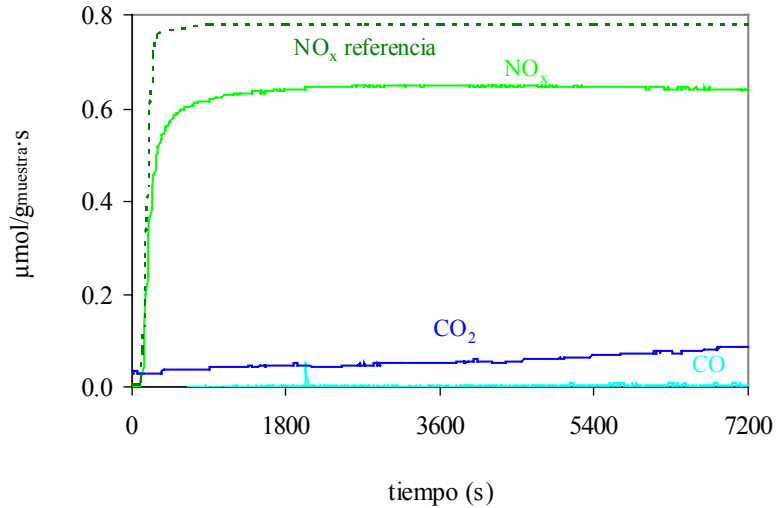
Esta técnica permite comparar la actividad de diferentes muestras o estudiar la actividad de una única muestra en diferentes atmósferas reactivas en base a los perfiles de consumo de gases reactivos y de evolución de productos.

También se puede utilizar para estudiar el comportamiento de una única muestra en una determinada atmósfera reactiva en función de la temperatura, sin necesidad de compararla con otras. Esto resulta de gran utilidad para el diseño de futuros experimentos en condiciones isoterma. A partir de las RTP realizadas con materiales carbonosos, sin embargo, no se deben sacar conclusiones sobre cual será el comportamiento de dicho material en condiciones isoterma a una temperatura dada, pues en una RTP el comportamiento a cada temperatura esta condicionado por lo ocurrido a temperaturas inferiores.

*Reacciones Isoterma de dos horas de duración (RI<sub>2h</sub>).*

En las reacciones isoterma, la muestra es calentada en atmósfera inerte hasta una temperatura dada. Una vez estabilizada dicha temperatura se permuta el gas inerte por la mezcla reactiva, analizando la evolución de la reacción con el tiempo a partir del consumo de gases reactivos y de la emisión de productos. En este trabajo, este tipo de reacciones isoterma se han prolongado durante dos horas.

En la Figura 3.4 se muestran, a modo de ejemplo, los caudales molares de  $\text{NO}_x$ , CO y  $\text{CO}_2$  monitorizados por los detectores NDIR-UV en una  $\text{RI}_{2\text{h}}$  tipo. También se ha representado el nivel de  $\text{NO}_x$ , denominado *referencia*, durante un ensayo equivalente realizado en ausencia de muestra justo antes de realizar la  $\text{RI}_{2\text{h}}$ , denominado habitualmente “blanco”.



**Figura 3.4.** Caudales molares de  $\text{NO}_x$ , CO y  $\text{CO}_2$  en una  $\text{RI}_{2\text{h}}$  tipo.

Los parámetros obtenidos a partir de las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  son:

- *$\text{NO}_x$  reducido*. Cantidad total de  $\text{NO}_x$  reducida durante las dos horas de reacción (expresada en  $\mu\text{molesNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  o  $\text{mg NO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ ), cuantificada integrando el área entre el nivel de  $\text{NO}_x$  introducido en el reactor (referencia) y los perfiles de evolución de  $\text{NO}_x$  monitorizados durante el experimento.
- *Reducción de  $\text{NO}_x$  (%)*. Porcentaje de  $\text{NO}_x$  reducido a las dos horas de reacción respecto al nivel de referencia. Se estima como:

$$\text{Red. NO}_x \text{ 2h (\%)} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{referencia}} - [\text{NO}_x]_{\text{2h}}}{[\text{NO}_x]_{\text{referencia}}} \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $[\text{NO}_x]_{\text{referencia}}$  hace alusión a la concentración de  $\text{NO}_x$  introducida en el reactor y  $[\text{NO}_x]_{\text{2h}}$  hace alusión a la concentración de  $\text{NO}_x$  medida por los detectores específicos cumplidas las dos horas de experimento.

- *Quemado (%)*. Cantidad de carbón evolucionada como CO y  $\text{CO}_2$  durante los ensayos, expresada en forma porcentual respecto a la masa de muestra originalmente introducida en el reactor. Las cantidad de carbón evolucionada se ha determinado cuantificando las cantidades totales de CO y  $\text{CO}_2$  emitidas durante los ensayos.
- *CO/CO<sub>2</sub>*. Cociente entre las cantidades totales de CO y  $\text{CO}_2$  emitidas durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ .
- *Selectividad ( $S_{2\text{h}}$ )*. Este parámetro permite estimar la cantidad de carbón invertida en la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto a la consumida por combustión con oxígeno. Si no hubiese acumulación de oxígeno en las muestras durante la reacción, este parámetro oscilaría entre 0 y 1. El valor 0 indicaría que el consumo ocurre exclusivamente por combustión mientras que un valor de 1 sería indicativo de que todo el carbón de la muestra ha reaccionado con  $\text{NO}_x$ . Este parámetro, en las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ , se ha estimado como

$$S_{2\text{h}} = \frac{\mu\text{moles NO}_x \text{ reducidos}}{(2 \cdot \mu\text{moles CO}_2 \text{ emitidos} + \mu\text{moles CO emitidos})} \quad (2)$$

Desafortunadamente, este parámetro no puede estimarse a partir de las cantidades de  $\text{O}_2$  consumidas durante el experimento, debido a que, en la mayoría de los casos, ésta es muy pequeña respecto al nivel introducido en la corriente gaseosa reactiva (5%) e inferior al límite de detección del analizador específico ( $\pm 0,01\%$ ).

*Reacciones Isotermas de larga duración (RI<sub>ld</sub>).*

Se trata de experimentos similares a las RI<sub>2h</sub>, pero en este caso el tiempo de reacción se prolonga lo suficiente como para que el carbón de las muestras se consuma por completo. Este tiempo varía dependiendo de la muestra y de las condiciones reactivas, aunque en el dispositivo experimental utilizado en este trabajo es habitualmente del orden de uno a varios días. No es habitual encontrar este tipo de experimentos en la bibliografía relacionada con el tema, siendo lo más frecuente que las reacciones isotermas se prolonguen tan sólo unas pocas horas.

La información obtenida en las RI<sub>ld</sub> es de gran utilidad teniendo en cuenta que, de cara a la utilización de las briquetas o los pellets para purificar corrientes de gases reales, interesa que éstos se consuman por completo. Hay que tener en cuenta que durante el consumo de las muestras se van modificando aspectos tan relevantes para su reactividad como son la química superficial [16], la porosidad del carbón [12], la relación carbón/catalizador [17] y lo que es más importante, la concentración de sitios activos, por lo que las conclusiones obtenidas a partir de las RI<sub>2h</sub>, aunque sí son orientativas, no son directamente extrapolables a toda la vida de las muestras.

A partir de las RI<sub>ld</sub> se han cuantificado parámetros equivalentes a los obtenidos en las RI<sub>2h</sub>, como *NO<sub>x</sub> reducido* y *CO/CO<sub>2</sub>*. En este caso, lógicamente, para la estimación de estos parámetros se han cuantificado las cantidades totales de NO<sub>x</sub> reducidas y de CO y CO<sub>2</sub> emitidas durante todo el tiempo de duración del experimento. El único parámetro que ha sido determinado de forma diferente respecto a las RI<sub>2h</sub> es la selectividad, en este caso denominada *selectividad media*, cuantificada a partir de las cenizas de la muestra según la expresión:

$$S_{\text{media}} = \frac{(\text{gNO}_x \text{ reducidos} / \text{Peso molecular NO})}{(2 \cdot (1 - \% \text{cenizas} / 100) / \text{Peso atómico C})} \quad (3)$$

debido a limitaciones del dispositivo experimental en la monitorización del CO y CO<sub>2</sub> evolucionado durante tiempos de ensayo tan prolongados.

#### *Desorción a Temperatura Programada (DTP)*

Este tipo de ensayo consiste en mantener la muestra en una corriente gaseosa no reactiva al tiempo que se aumenta la temperatura a una velocidad constante. El seguimiento de la concentración de CO y CO<sub>2</sub> en la corriente de gases a la salida del reactor permite obtener información sobre la naturaleza y estabilidad de los grupos oxigenados presentes en materiales carbonosos.

#### *2.2.2. Reactor acoplado a un cromatógrafo de gases y a un analizador de quimiluminiscencia (R-CG/AQ).*

Este dispositivo experimental, al igual que el *R-AG*, consta de un reactor de cuarzo en el que se ubica la muestra y que está calefactado por un horno para la regulación de la temperatura. Esta variable es controlada por dos termopares que envían lecturas instantáneas a un PC de registro de datos y a un módulo de regulación. En este caso el reactor está diseñado en forma de “U” y tiene 1 cm de diámetro interno en la zona en la que se coloca la muestra.

Un panel de control permite seleccionar la mezcla gaseosa que se introduce al reactor, empleándose cuatro *reguladores de flujo másico* para fijar los caudales parciales de cada uno de los componentes de la mezcla reactiva. En este dispositivo, a diferencia del *R-AG*, el componente mayoritario de dicha mezcla, así como el gas inerte empleando como atmósfera no reactiva, es helio.

Una importante diferencia entre los dos dispositivos experimentales, R-AG y R-CG/AQ, es el sistema de análisis de gases empleado para monitorizar la composición de la corriente gaseosa durante los ensayos de actividad. En este caso (R-CG/AQ) la cuantificación de las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> es llevada a cabo mediante un detector de quimiluminiscencia (Signal, modelo 4000VM), empleándose un cromatógrafo de gases (HP modelo 6890) para cuantificar CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO. El cromatógrafo está dotado con un sistema de dos columnas (Porapak Q 80/100 para la separación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O y Tamiz molecular 13X para O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO) y un detector de conductividad térmica.

La mayor parte de los ensayos de actividad realizados en esta Memoria de Tesis se han llevado a cabo en el dispositivo denominado R-AG. Sin embargo, el dispositivo denominado R-CG/AQ ha sido utilizado ocasionalmente para realizar RI<sub>2h</sub> con objeto de obtener balances de materia relativos a oxígeno y nitrógeno y para estudiar la posible formación de N<sub>2</sub>O como producto de las reacciones NO<sub>x</sub>-carbón. También ha sido de utilidad para llevar a cabo reacciones isoterma con tiempos de residencia de los gases en el lecho de muestra superiores a los del dispositivo denominado R-AG.

Un dispositivo experimental de similares características al denominado R-CG/AQ fue empleado en los trabajos anteriores a esta Tesis realizados en este laboratorio dedicados al estudio de la reducción de NO y NO<sub>x</sub> con carbón [1-6,14,17-20]. En este dispositivo, al igual que en los empleados habitualmente en estudios relacionados con el tema llevados a cabo en otros laboratorios empleando reactores de lecho fijo [21-24], se utilizan caudales de gases y masas de muestra del orden de 60-100 ml/min y 0,1-0,5 gramos respectivamente. Dichos caudales y masas son incluso menores en estudios realizados mediante técnicas termogravimétricas [25]. Sin embargo, la adquisición y montaje del sistema denominado R-AG ha permitido emplear caudales de gases mucho mayores (~620 ml/min) y unas cantidades de muestra en un intervalo mucho más amplio (~ 0,1 a 12 gramos).

### 3.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [2] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [3] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **6**, 499 (1997).
- [4] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [5] A. García García. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante (1997).
- [6] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [7] M.H.B. Hayes y W.S. Wilson (Ed.). *Humic Substances in Soils, Peats and Waters. Health and Enviromental Aspects*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge (1997).
- [8] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Compositos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno*. Patente española P9400104 (1994).
- [9] <http://www.terralia.com/revista9/pagina19.htm> (2002).
- [10] L.J. Thoms, C.E. Snape y D. Taylor. *Fuel* **78**, 1691 (1999).
- [11] D.A. Skoog y J.J. Leary. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill (1993).
- [12] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [13] R.C. Bansal, JB. Donnet y F. Stoeckli. *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1988).
- [14] M.J. Illán Gómez. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante (1994).
- [15] <http://www.lasurface.com> (2002).

- 
- [16] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [17] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).
- [18] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [19] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **25**, 11 (2000).
- [20] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, C. Salinas Martínez de Lecea y A. Linares Solano. *Fuel* **80**, 2001 (2001).
- [21] T. Suzuki, T. Kyotani y A. Tomita. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2840 (1994).
- [22] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1085 (1984).
- [23] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn y D. Cazorla Amorós. *Carbon* **32**, 1223 (1994).
- [24] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Energy Fuels* **13**, 1145 (1999).
- [25] Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).



## **CAPÍTULO 4**

---

REDUCCIÓN DE NO CON BRIQUETAS DE POTASIO/CARBÓN  
CONFORMADAS CON RESINA DE FENOL FORMALDEHÍDO.  
INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AGLOMERANTES.

## 1.- INTRODUCCIÓN.

El empleo de materiales de carbón (carbonizados, carbones activos, etc.) para la reducción de los óxidos de nitrógeno generados en fuentes emisoras estacionarias [1,2] parece ser una alternativa a la utilización de reductores gaseosos como amoníaco (habitualmente empleado en dichas fuentes) [3], hidrocarburos o hidrógeno [4] entre otros. El uso de carbón tiene ciertas ventajas respecto al empleo de gases, puesto que el proceso resulta más sencillo, el coste potencial es menor y se evita la emisión a la atmósfera del gas reductor residual no consumido tras la reacción con los óxidos de nitrógeno [5] (por ejemplo: amoníaco “slip”).

Para disminuir la temperatura de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón y minimizar el indeseado consumo de carbón por combustión con el oxígeno en exceso presente en los gases de post-combustión, se han estudiado un gran número de catalizadores [6-10]. Entre ellos, el potasio ha demostrado ser muy efectivo [11].

En estudios previos llevados a cabo en este laboratorio se ha conseguido reducir  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas empleando briquetas de carbón y potasio preparadas con ácidos húmicos, aglomerante que contiene intrínsecamente al catalizador (potasio) [12-14]. El catalizador también fue introducido de forma combinada empleando ácido húmico y KOH, obteniéndose resultados prometedores en cuanto a actividad y selectividad con este último procedimiento. Las mejoras al utilizar briquetas de potasio y carbón respecto al empleo del pirolizado original sin potasio pueden resumirse en: (i) aumento de las conversiones de  $\text{NO}_x$ , (ii) disminución de la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  entre los productos de reacción y (iii) aumento de la selectividad hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con oxígeno [13,14]. Estos interesantes resultados previos han inducido a continuar investigando la reducción de óxidos de nitrógeno empleando este tipo de materiales, siendo esta memoria de Tesis el fruto de dichas investigaciones.

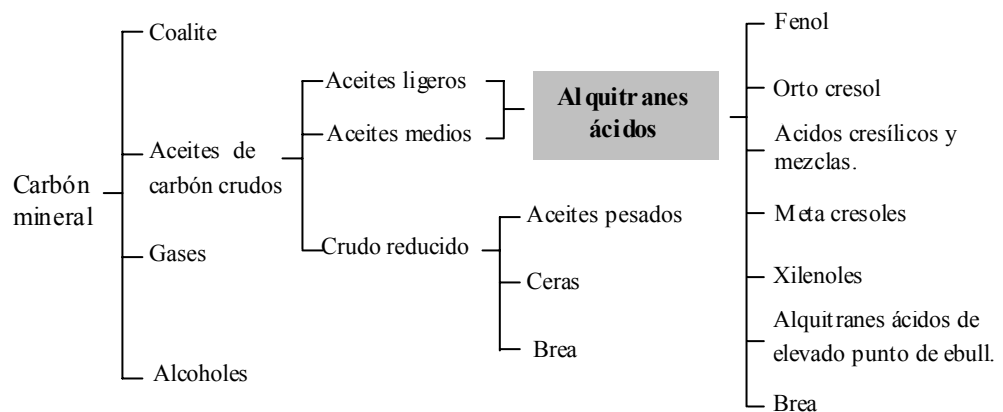
Sin embargo, tanto el empleo de ácido húmico como aglomerante de carbón como la utilización de briquetas y pellets de carbón para la reducción de  $\text{NO}_x$  es algo que resulta bastante novedoso. A nivel industrial, la aglomeración de carbón es una práctica habitual que se empezó a utilizar a comienzos del siglo XX con el fin de darle utilidad a la gran cantidad de finos producidos durante la extracción y manipulación del carbón, produciendo briquetas o pellets con los que se pueden alimentar los grandes combustores de las plantas de obtención de energía o incluso las pequeñas calderas domésticas [15]. Hoy en día, las técnicas para la aglomeración de carbón también se están empleando para obtener materiales con aplicaciones que van más allá de la simple utilización de los finos, como la preparación de combustibles que minimizan la emisión de humos [16]. Los aglomerantes de carbón más utilizados habitualmente son almidones, melazas o distintos tipos de adhesivos basados en sistemas poliméricos, como resinas de polivinil alcohol, polivinil acetato o fenol formaldehído [16-19], siendo muy poco frecuentes las referencias al empleo de ácido húmico [20].

Resulta razonable, por lo tanto, comenzar a profundizar en el estudio de la reducción de  $\text{NO}_x$  con briquetas y pellets de carbón conformados con ácido húmico, comparando su comportamiento, de cara a la reducción de  $\text{NO}_x$ , con el de otras briquetas conformadas con algún aglomerante de uso más frecuente en otras aplicaciones. Por este motivo, se ha dedicado este primer capítulo de resultados al estudio de la reducción de  $\text{NO}_x$  con una serie de briquetas de carbón y potasio conformadas con una resina de fenol formaldehído. Esta resina ha sido preparada a partir de la fracción ácida de los alquitranes de carbón residuales del proceso de pirólisis a baja temperatura (640°C) y posterior destilación de los aceites condensados, llevado a cabo en la planta de *Coalite Smokeless Fuels*<sup>(a)</sup> [21]. Previamente, se demostró la efectividad de dicha resina como aglomerante para la preparación de briquetas de carbón [16].

---

<sup>(a)</sup> *Coalite Smokeless Fuels* una importante empresa ubicada en Bolsover (Reino Unido) dedicada a la producción de “Coalite”, combustible para uso doméstico, y a la manufactura de diversos productos químicos obtenidos a partir de carbón.

En la Figura 4.1 se muestra un esquema del proceso “Coalite” (Extraído de [16]):



**Figura 4.1.-** Diagrama del proceso *Coalite* (Bolsover-Reino Unido).

Tanto la resina como las briquetas conformadas con este aglomerante han sido preparadas en la Universidad de Strachclyde (Department of Pure & Applied Chemistry, Fuel Chemistry Group), fruto de una cooperación entre la Universidad de Alicante con dicho centro enmarcada dentro del proyecto “New coal tar-derived products with added value” financiado por la Comunidad Europea del Carbón y el Acero (CECA contrato N° 7220-PR/043).

En este capítulo se han analizado una serie de variables del proceso de preparación de estas briquetas sobre la capacidad de reducción de  $\text{NO}_x$ , como son el porcentaje de potasio introducido y la temperatura de pirólisis. Los resultados han sido comparados con los obtenidos con muestras preparadas sin aglomerante y con pellets de carbón y potasio aglomerados con ácidos húmicos según el procedimiento desarrollado previamente en este laboratorio [5,14]. Esto ha permitido obtener información sobre el papel que juega el aglomerante en la actividad y selectividad de los materiales conformados respecto a las mezclas carbón/potasio sin aglomerante.

El interés de este estudio, por lo tanto, es triple:

- (i) Estudiar la posibilidad de preparar briquetas de carbón y potasio efectivas para la reducción de  $\text{NO}_x$  empleando resina de fenol formaldehído obtenida a partir de alquitrán de carbón como aglomerante, lo que podría abrir nuevos mercados para estos productos, hasta ahora infrautilizados, del proceso *Coalite* [16].
- (ii) Comparar la efectividad de estas briquetas con la de pellets conformados con ácido húmico.
- (iii) Analizar la influencia que tienen los aglomerantes en cuanto a la reactividad y selectividad de los materiales conformados respecto a mezclas potasio/carbón sin aglomerar.

## **2.- EXPERIMENTAL.**

### **2.1. Preparación y caracterización de las muestras.**

Se han preparado briquetas empleando un carbón bituminoso alto en volátiles A denominado A3 (con 7,7% en peso de cenizas) y resina de fenol formaldehído como aglomerante. En la Tabla 4.1 se resume la composición del alquitrán ácido empleado para preparar la resina (extraído de [16]):

**Tabla 4.1.** Composición del alquitrán ácido usado en la preparación de resina de fenol formaldehído.

<b>Compuesto</b>	<b>% peso</b>
Fenol	17,4
<i>o</i> -Cresol	17,5
<i>m</i> -Cresol	14,5
<i>p</i> -Cresol	11,5
<i>o</i> -Etilfenol	2,1
<i>m</i> -Etilfenol	4,6
3,5-Dimetilfenol	15,9
2,5-Dimetilfenol	2,7
3,4-Dimetilfenol	2,8
<i>p</i> -etilfenol	1,4
2,6-Dimetilfenol	1,5
3,4-Dimetilfenol	2,7
2,4,5-trimetilfenol	3,1
2,3,5-Trimetilfenol	2,3

La resina ha sido obtenida por condensación del componente fenólico con formaldehído empleando KOH como catalizador. La relación molar formaldehído:alquitrán se ha mantenido constante (1,5:1,0) en todos los casos, habiéndose estimado que 1 mol de alquitrán equivale a 100 gramos aproximadamente de este material [16]. La cantidad de KOH utilizada para catalizar la condensación se ha modificado para que el contenido de potasio final en cada briqueta sea el deseado, habiéndose preparado briquetas con porcentajes finales de catalizador que oscilan entre el 2,8 y el 20,4% en peso.

Para preparar las briquetas se ha mezclado el carbón y la resina, empleando un 10% en peso de aglomerante. La mezcla ha sido conformada en una prensa hidráulica durante 10 segundos a una presión de 14 MPa. A continuación, las briquetas han sido pirolizadas individualmente en flujo de N<sub>2</sub> a 500 o 700°C en un horno de cuarzo

empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La nomenclatura de las briquetas incluye el nombre del carbón A3, el porcentaje en peso de potasio tras la pirólisis, las letras “FF” para indicar que la briqueta ha sido conformada con resina de fenol formaldehído y la temperatura de pirólisis.

También se han preparado pellets de carbón y potasio siguiendo el procedimiento general descrito en la sección 1.2 del tercer capítulo de la memoria. Dicho procedimiento consiste en impregnar el carbón A3 con una disolución comercial de ácidos húmicos (1,2 ml/g<sub>carbón</sub>), añadiendo el mínimo volumen adicional de agua para que el carbón quede totalmente cubierto de líquido. En dicho volumen adicional se han disuelto 0,17 g<sub>KOH</sub>/g<sub>carbón</sub> para incrementar la cantidad de catalizador introducida por el aglomerante. Tras agitar las mezclas durante 30 minutos, asegurando un mezclado homogéneo, se ha eliminado la mayor parte de la humedad en una estufa convencional a 110°C, se han conformado los pellets mediante extrusión, y éstos han sido pirolizados en un horno horizontal a 500 o 700°C durante dos horas en atmósfera inerte de nitrógeno. Las muestras se denominan A3-16,4-AH-500 y A3-16,8-AH-700 según se hayan pirolizado a 500 o 700 °C respectivamente. Al igual que en el caso de las briquetas, A3 hace alusión al carbón utilizado, 16,4 y 16,8 al porcentaje final de potasio respectivamente, y AH al empleo de ácido húmico como aglomerante.

Por último, se han preparado mezclas potasio/carbón sin aglomerante, impregnando el carbón A3 con diferentes disoluciones de KOH. Estas disoluciones se han preparado disolviendo en el mínimo volumen de agua la cantidad de hidróxido necesaria para obtener el porcentaje final de catalizador deseado en las muestras. Las cantidades empleadas han sido 0,04, 0,10 y 0,29 g<sub>KOH</sub>/g<sub>carbón</sub>. Todas las mezclas resultantes se han pirolizado a 500°C excepto la de mayor contenido en catalizador que ha sido pirolizada a dos temperaturas, 500 y 700°C respectivamente. La nomenclatura de estas muestras incluye el nombre del carbón A3, el porcentaje en peso de potasio tras la pirólisis y la temperatura de pirólisis.

La cantidad total de potasio tras la pirólisis se ha determinado en todas las muestras extrayendo el metal con una disolución de HCl 1M en un sistema de reflujo tipo Soxhlet, analizando la disolución resultante mediante ICP-AES. El porcentaje en peso de potasio superficial ha sido determinado mediante XPS, empleando un espectrómetro VG-Microtech Multilab.

El análisis elemental de las muestras se ha llevado a cabo mediante un equipo Carlo Erba, modelo EA 1108, determinándose los porcentajes de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno. Las cenizas han sido cuantificadas gravimétricamente, mediante quemado de las muestras en un horno a 650°C durante 12 horas.

La identificación de las diferentes especies de potasio en algunas muestras ha sido llevada a cabo mediante DRX, empleando un difractor de polvo 2002 Seifert, tal y como fue descrito en el tercer capítulo de la memoria.

Se han tomado fotografías de muestras seleccionadas mediante microscopía electrónica de barrido (x100 y x1500 aumentos), empleando un equipo JEOL modelo JSM-840. Previamente, las muestras han sido recubiertas de una fina película de oro para aumentar la conductividad eléctrica y evitar la acumulación de carga. En algún caso se ha prescindido de dicho recubrimiento para poder realizar un análisis elemental semicuantitativo de la superficie mediante EDX, por lo que se ha empleado el equipo HITACHI S-3000N. En este caso, se ha empleado un factor de x200 aumentos. Este equipo tiene la posibilidad de modificar la presión en la cámara de muestra, evitando los problemas asociados a la acumulación de carga en las muestras.

Las propiedades texturales de determinadas muestras han sido estudiadas mediante adsorción física de CO<sub>2</sub> a 273 K y N<sub>2</sub> a 77 K en un sistema volumétrico automático Autosorb-6, de Quantachrome. También se han realizado porosimetrías de mercurio en ciertos casos.



Por último, se ha estudiado la química superficial de ciertas muestras mediante ensayos de Desorción a Temperatura Programada en  $N_2$  hasta  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , empleando un flujo de gas de  $620\text{ ml/min}$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C/min}$ . Estos ensayos se han realizado en el dispositivo experimental denominado R-AG, que consta de un reactor vertical acoplado a un sistema de analizadores de gases NDIR-UV.

## 2.2. Estudio de la reacción $\text{NO}_x$ -carbón.

Los ensayos de reducción de  $\text{NO}_x$  se han llevado a cabo a  $350^\circ\text{C}$  y presión atmosférica en el dispositivo denominado R-AG, empleando una masa de muestra de  $0,5$  gramos y una mezcla de gases con  $0,2\%$  de  $\text{NO}_x$  y  $5\%$  de  $\text{O}_2$  en nitrógeno como gas portador, siendo el flujo total de  $620\text{ ml/min}$ . El calentamiento de las muestras hasta la temperatura de reacción se realiza en nitrógeno. La mayor parte de los ensayos se han prolongado dos horas ( $\text{RI}_{2h}$ ). Sin embargo, también se han llevado a cabo Reacciones Isotermas de larga duración ( $\text{RI}_d$ ), prolongadas durante el tiempo suficiente para asegurar el consumo total de las muestras, quedando sólo el residuo de cenizas.

Finalmente, se han realizado balances de oxígeno llevando a cabo nuevas  $\text{RI}_{2h}$  con determinadas muestras en el dispositivo denominado R-AG/CQ, consistente en un reactor acoplado a un cromatógrafo de gases para la determinación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$  y a un analizador de quimiluminiscencia para  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ . En estos ensayos se ha empleado una corriente gaseosa de la misma concentración que la utilizada en los ensayos realizados en el dispositivo R-AG, con un flujo total de  $100\text{ ml/min}$  y una masa de muestra de  $0,3$  gramos. El uso de este dispositivo ha puesto de manifiesto que la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  es despreciable en todos los casos estudiados.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Caracterización de las muestras.

En la Tabla 4.2 se resume la nomenclatura de todas las muestras empleadas en este capítulo, su análisis elemental, la cantidad total de potasio y el porcentaje de cenizas. Con fines comparativos, también se han incluido los datos correspondientes al carbón A3 utilizado en la preparación de las muestras y de sus correspondientes carbonizados a 500 y 700 °C, denominados A3-500 y A3-700 respectivamente.

**Tabla 4.2.** Nomenclatura y caracterización de las muestras.

Nomenclatura	Porcentajes					Cenizas (% en base seca)
	K	N	C	H	S	
A3	*	1,7	82,1	1,2	0,7	7,7
A3-500	*	2,4	75,5	2,5	0,1	10,5
A3-700	*	1,5	78,4	1,0	0,2	13,4
A3-2,8-FF-500	2,8	2,0	71,8	2,6	1,2	15,9
A3-6,1-FF-500	6,1	-	-	-	-	16,6
A3-16,5-FF-500	16,5	1,3	50,1	2,3	0,0	36,7
A3-3,4-FF-700	3,4	1,5	74,7	1,1	0,8	17,4
A3-5,0-FF-700	5,0	1,6	73,1	1,1	1,3	18,6
A3-20,4-FF-700	20,4	1,3	51,6	1,2	0,7	40,2
A3-16,4-AH-500	16,4	1,3	55,4	2,2	0,5	30,8
A3-16,8-AH-700	16,8	1,9	59,0	1,6	1,0	31,8
A3-2,7-500	2,7	2,0	71,5	2,6	0,7	16,2
A3-5,7-500	5,7	1,8	66,6	2,2	0,6	21,4
A3-18,3-500	18,3	1,2	52,4	1,7	0,5	36,3
A3-18,5-700	18,5	1,7	58,7	1,2	0,2	40,4

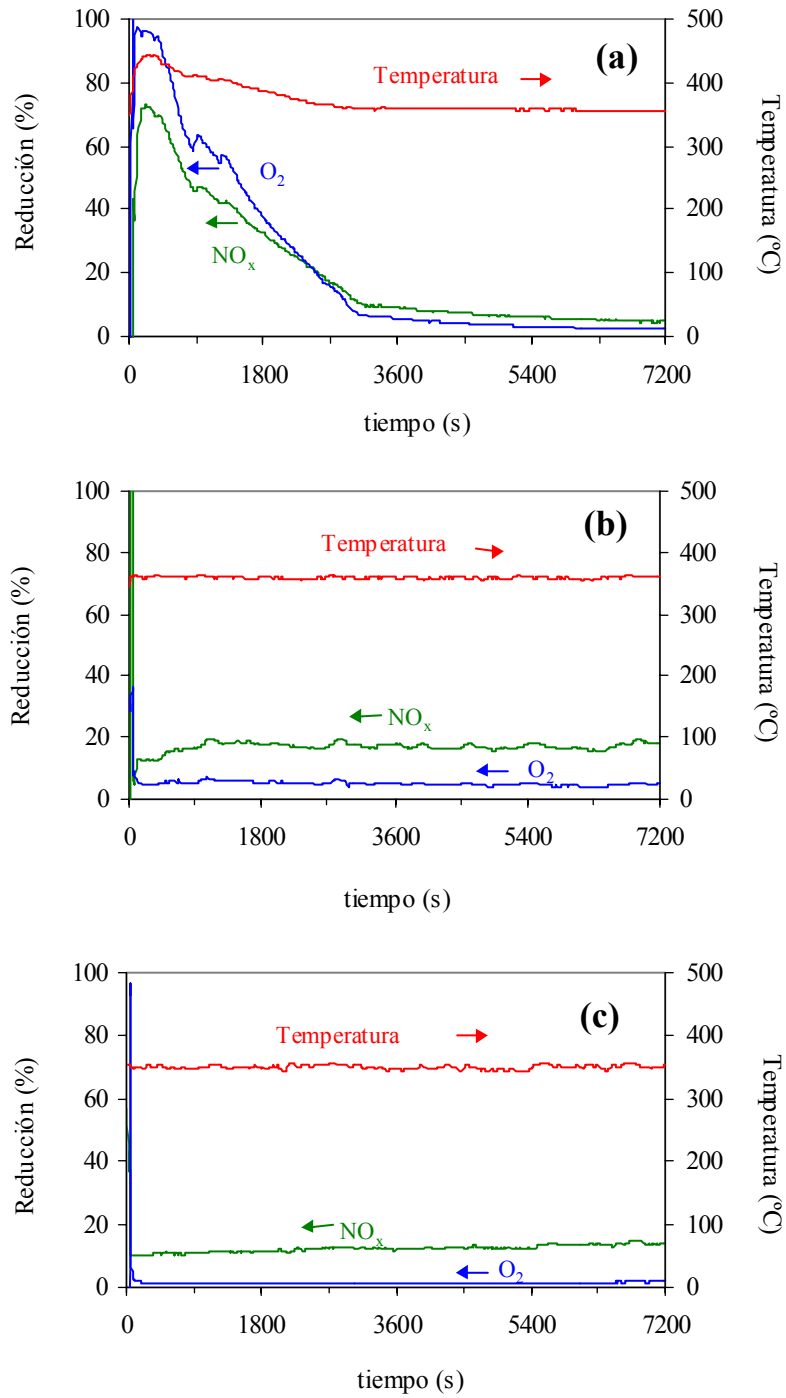
\* No mensurable.

Tal y como se observa en la Tabla, los porcentajes de potasio en las muestras aumentan proporcionalmente a la cantidad de KOH utilizada en su preparación. Esto parece indicar que no hay pérdida apreciable de catalizador durante el tratamiento de pirólisis.

Por otra parte, tal y como se deduce de los datos incluidos la Tabla 4.2, el potasio contribuye notablemente al incremento del porcentaje de cenizas de las muestras, observándose la existencia de una relación entre dichas cenizas y las cantidades finales de potasio.

### **3.2. Reacciones Isotermas de dos horas.**

En la Figura 4.2 se presentan los porcentajes de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  realizadas con la serie de briquetas preparadas con la resina de fenol formaldehído como aglomerante pirolizadas a  $500^\circ\text{C}$ . Para llevar a cabo los ensayos y, puesto que el tamaño de las briquetas es mayor que el reactor utilizado, éstas se han fragmentado empleándose partículas con diámetros medios comprendidos entre 0,2 y 1,2 mm.



**Figura 4.2.** Reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  (%) durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  llevadas a cabo con las briquetas (a) A3-2,8-FF-500, (b) A3-6,1-FF-500 y (c) A3-16,5-FF-500.

Tal y como se pone de manifiesto en la Figura 4.2a, durante el ensayo realizado con la muestra con el menor porcentaje de potasio (A3-2,8-FF-500), se observa un aumento incontrolado de la temperatura de hasta 100°C al comienzo de la reacción, estabilizándose a la temperatura original tras 45 minutos aproximadamente. Este incontrolado aumento de la temperatura, debido a la exotermicidad de la reacción de combustión, está claramente asociado con un elevado consumo de oxígeno y una alta reducción de  $\text{NO}_x$ .

Las briquetas con porcentajes de potasio mayores (A3-6,1-FF-500 y A3-16,5-FF-500) no presentan este comportamiento. Sólo en el caso de la muestra A3-6,1-FF-500 (Figura 4.2b) se observa un ligero aumento de 10°C cuando la mezcla de gases reactiva se introduce en el reactor, manteniéndose a esta temperatura durante el resto del experimento.

Es importante resaltar que, al aumentar el porcentaje de catalizador que contienen las muestras, la conversión de  $\text{NO}_x$  se ve claramente favorecida respecto a la combustión con oxígeno [14] y que, en los ensayos realizados con las dos muestras con mayores porcentajes de potasio (6,1 y 16,5%), los niveles de reducción de  $\text{NO}_x$  se mantienen constantes durante las dos horas de experimento.

En la Tabla 4.3 se resumen las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas, los grados de quemado, las selectividades y las relaciones  $\text{CO}/\text{CO}_2$  durante las  $\text{RI}_{2h}$  llevadas a cabo con estas tres briquetas y con el resto de muestras estudiadas. En el caso de las muestras conformadas con ácido húmico se ha comprobado que los resultados que se obtienen son similares si los ensayos de reactividad se llevan a cabo con los pellets originales o molturados en partículas de 0,2-1,2 mm de diámetro medio.

**Tabla 4.3.** Parámetros obtenidos a partir de las  $RI_{2h}$ .

MUESTRA	$NO_x$ reducido ( $\mu\text{mol/g}_{\text{muestra}}$ )	Quemado (%)	$S_{2h}$	CO/CO <sub>2</sub>
A3-500	1496 <sup>a</sup>	36,8	0,03	0,71
A3-700	287	3,1	0,06	0,35
A3-2,8- FF -500	2572 <sup>a</sup>	84,2	0,02	0,21
A3-6,1- FF -500	2001 <sup>b</sup>	24,0	0,05	0,11
A3-16,5- FF -500	1529	2,4	0,39	<0,01
A3-3,4- FF -700	2565 <sup>a</sup>	83,0	0,01	0,05
A3-5,0- FF -700	1197	8,1	0,09	0,04
A3-20,4- FF -700	1052	1,6	0,44	<0,01
A3-16,4-AH-500	1453	0,9	>1	0,02
A3-16,8-AH-700	1089	0,1	>1	<0,01
A3-2,7-500	1978 <sup>a</sup>	54,4	0,02	0,22
A3-5,7-500	2677 <sup>a</sup>	83,3	0,02	0,09
A3-18,3-500	2464	4,8	0,31	<0,01
A3-18,5-700	2187	2,7	0,49	0,03

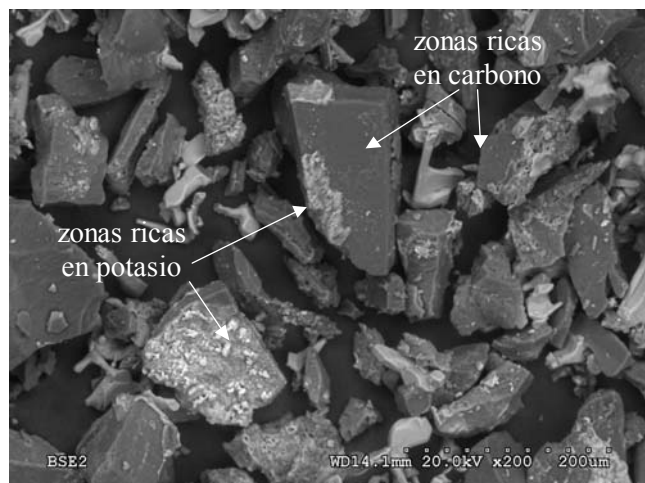
<sup>a</sup> La temperatura aumenta incontroladamente durante la reacción.

<sup>b</sup> La temperatura durante la reacción aumenta ligeramente.

En referencia al efecto del potasio, los ensayos revelan que todas las muestras con bajos porcentajes de catalizador (A3-2,8-FF-500, A3-3,4-FF-700 y A3-2,7-500), independientemente del método de preparación, muestran un aumento incontrolado de la temperatura durante la reacción y, como consecuencia, alcanzan elevados porcentajes de quemado. Sin embargo, las preparadas con porcentajes intermedios de potasio presentan comportamientos dispares. En el ensayo realizado con la muestra A3-5,7-500 (sin aglomerante) se observa aumento incontrolado, mientras que en los realizados con las briquetas conformadas con resina de fenol formaldehído no se produce este efecto (A3-5,0-FF-700) o el aumento es de tan solo unos pocos grados centígrados (A3-6,1-FF-500), tal y como ya se ha comentado. Finalmente, ninguna de las muestras con porcentajes de potasio elevados muestran aumento alguno de la temperatura, presentando conversiones

de  $\text{NO}_x$  constantes durante las dos horas de reacción y alcanzando bajos grados de quemado que en ningún caso superan el 5%. Como tendencia general, tanto el quemado como las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas disminuyen con el contenido en potasio.

Es interesante comparar el comportamiento de las muestras con menores porcentajes de potasio con el de los pirolizados A3-500 y A3-700. Tal y como se observa en la Tabla 4.3, tanto las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas como los grados de quemado alcanzados son mayores en las muestras con bajos contenidos de catalizador. Esto, junto con las observaciones previas hechas en referencia al efecto del porcentaje de catalizador, parece indicar que el potasio en pequeñas cantidades aumenta la reactividad respecto a la de los pirolizados, pero, al aumentar el porcentaje de catalizador, disminuye progresivamente tanto la capacidad de reducir  $\text{NO}_x$  como el quemado, lo que resulta beneficioso atendiendo al aumento de la selectividad. El aumento de la reactividad de las muestras con bajos porcentajes de potasio respecto a los pirolizados podría ser debido, tal y como apuntan M.J. Illán y col. [2] para la reacción NO-carbón catalizada por potasio en ausencia de oxígeno, al incremento de sitios activos sobre los que puede quimisorberse el NO, etapa inicial de la reacción NO-carbón. Sin embargo, la disminución de la reactividad con el aumento de porcentaje de catalizador no ha sido explicada satisfactoriamente. Esta podría deberse, en concordancia con lo observado por F. Kapteijn y col. en el caso de la reacción NO-carbón catalizada por  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [22], a que, tal y como sugieren estos autores, con altos porcentajes de potasio se previene el ataque directo de los gases oxidantes a los sitios activos del carbón. En este sentido, resulta muy significativa la siguiente fotografía de la muestra A3-18,3-500 tomada mediante microscopia electrónica de barrido (x200 aumentos) sin emplear recubrimiento metálico para poder realizar el análisis elemental de la superficie mediante EDX.



**Figura 4.3.** Fotografía tomada mediante SEM (x200) de la muestra A3-18,3-500.

En la fotografía se observan con claridad las partículas que componen la muestra. En dichas partículas se aprecian áreas oscuras compuestas principalmente de carbón, según el análisis elemental semicuantitativo de la zona ( $\sim 56\%C$ ,  $\sim 25\% O$  y  $\sim 14\%K$ ). Sin embargo, sobre las partículas se observan zonas más claras correspondientes a depósitos ricos en potasio. El análisis superficial de esta muestra realizado mediante XPS indica que contiene un porcentaje total de potasio en superficie del 30,2 %. Estas observaciones están en concordancia con el postulado efecto “protector” que ejerce el potasio sobre el carbón cuando se emplean altos porcentajes de catalizador.

El efecto beneficioso del potasio para la reacción  $NO_x$ -carbón también se pone en evidencia al analizar la relación de productos  $CO/CO_2$  (Tabla 4.3) emitidos durante las  $RI_{2h}$ . La disminución de esta relación es importante por dos motivos: (i) la conocida toxicidad del  $CO$  y (ii) el aprovechamiento del carbón es mayor si se produce  $CO_2$ . Tal y como se observa en la Tabla 4.3, la relación  $CO/CO_2$  disminuye al aumentar el porcentaje de catalizador, alcanzándose relaciones sumamente bajas con altos contenidos de potasio. Estos resultados están en concordancia con el conocimiento que se tiene de las reacciones



de gasificación de carbón con oxígeno, donde CO y CO<sub>2</sub> son productos primarios durante la oxidación de carbón. Existe una hipótesis bastante aceptada de que el CO se genera en carbonos situados en los límites de los planos grafiticos y el CO<sub>2</sub> en sitios inorgánicos [23,24].

Respecto a la selectividad durante las RI<sub>2h</sub>, hay que señalar que las muestras con los mayores porcentajes de catalizador presentan unos valores muy satisfactorios, teniendo en cuenta que las condiciones de reacción utilizadas (0,2%NO<sub>x</sub> y 5%O<sub>2</sub>) son comparables a las que presentan las corrientes de post-combustión. A excepción de las dos muestras conformadas con ácido húmico, los valores alcanzados por el resto de muestras con altos porcentajes de potasio oscilan entre 0,31 y 0,44, muy prometedores considerando que la concentración de O<sub>2</sub> es 25 veces superior a la de NO<sub>x</sub>. Las muestras conformadas con ácido húmico muestran valores de selectividad superiores a uno, lo que indica que gran parte del oxígeno procedente de la reducción de NO<sub>x</sub> y del O<sub>2</sub> está quedando acumulado en las muestras, sin evolucionar como CO o CO<sub>2</sub>.

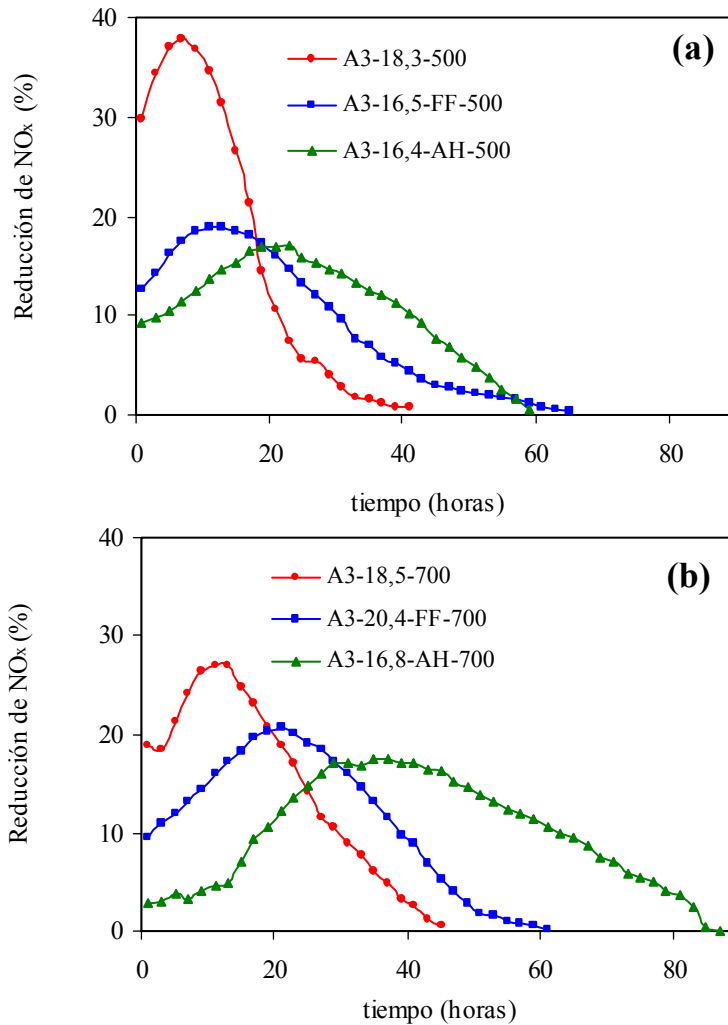
Para analizar el efecto del aglomerante sobre el comportamiento de las muestras, es interesante comparar los resultados obtenidos con muestras con porcentajes de potasio similares y carbonizadas a la misma temperatura, pudiéndose concluir que aquéllas preparadas con aglomerante son menos reactivas que las que no han sido conformadas. Del mismo modo, comparando muestras homólogas conformadas con ácido húmico y resina de fenol formaldehído, se observa que aunque las cantidades de NO<sub>x</sub> reducidas en ambos casos son similares, los grados de quemado y, sobretudo, la selectividad que presentan son diferentes, alcanzando valores incluso superiores a 1 en las que contienen ácido húmico. Esto pone claramente de manifiesto que los aglomerantes están modificando la reactividad de las muestras, disminuyéndola respecto a las que no contienen aglomerante y alterándola de modo diferente según la naturaleza del mismo. A esta influencia del aglomerante se le prestará especial atención más adelante.

Otro aspecto que resulta interesante analizar es la influencia de la temperatura de pirólisis sobre la reactividad. Debido al incontrolado aumento de la temperatura durante los ensayos realizados con las muestras con bajos contenidos en potasio y, en determinados casos, también en algunas con porcentajes intermedios, el efecto de la temperatura de pirólisis sólo puede ser correctamente evaluado en base a los resultados obtenidos a partir de las muestras con altos porcentajes de catalizador. Comparando estas muestras, se observa que las pirolizadas a 700°C presentan una menor reactividad que las pirolizadas a 500 °C, puesta de manifiesto por grados de quemado inferiores y menores cantidades de NO<sub>x</sub> reducidas. Esto está en concordancia con los resultados previos obtenidos por A.García y col. al estudiar la reducción de NO en ausencia de oxígeno con briquetas de carbón y potasio conformadas con ácido húmico así como con pirolizados sin catalizador [25].

A modo de resumen de las observaciones hechas a partir de los datos de la Tabla 4.3, se puede concluir que (i) el potasio aumenta la reactividad de las muestras respecto a los correspondientes pirolizados sin catalizador a la temperatura estudiada, (ii) el aumento del porcentaje de potasio aumenta la selectividad hacia la reducción de NO<sub>x</sub> frente a la combustión con oxígeno y disminuye la reactividad de las muestras, (iii) al aumentar la temperatura de pirólisis disminuye la reactividad de las mismas y (iv) la utilización de aglomerantes disminuye la reactividad respecto a la de las muestras sin conformar. Entre estas tres variables analizadas (porcentaje de catalizador, temperatura de pirólisis y utilización de aglomerante) la más determinante es la cantidad de potasio, siendo las muestras más interesantes las que contienen los mayores porcentajes de catalizador. Por esta razón, se han seleccionado las seis muestras con 16-20% de potasio para llevar a cabo Reacciones Isotermas de larga duración.

### 3.3.Reacciones Isotermas de larga duración.

En la Figura 4.4 se presentan los porcentajes de reducción de  $\text{NO}_x$  a  $350^\circ\text{C}$  en función del tiempo de reacción durante las  $\text{RI}_{\text{id}}$ , distinguiéndose entre las muestras pirolizadas a  $500^\circ\text{C}$  (Figura 4.4a) y las pirolizadas a  $700^\circ\text{C}$  (Figura 4.4b).



**Figure 4.4.** Reducción de  $\text{NO}_x$  durante las  $\text{RI}_{\text{id}}$  llevadas a cabo a  $350^\circ\text{C}$  con las muestras con altos contenidos de potasio (a) pirolizadas a  $500^\circ\text{C}$  y (b) pirolizadas a  $700^\circ\text{C}$ .

Como tendencia general, se pueden distinguir tres regiones:

- (i) En una primera etapa, la actividad aumenta con el tiempo hasta alcanzar un nivel máximo. La duración y la pendiente de la curva de reducción de  $\text{NO}_x$  en esta etapa es diferente para cada muestra, siendo claramente más pronunciada en las muestras sin aglomerante. Por el contrario, las muestras conformadas con ácido húmico son las que tienen la etapa de aumento de la actividad más prolongada. Del mismo modo, en los ensayos realizados con las muestras pirolizadas a  $500^\circ\text{C}$ , el tiempo de duración de esta etapa es menor que en el caso de las muestras homólogas pirolizadas a  $700^\circ\text{C}$ . En el caso de la muestra A3-16,8-AH-700 llama la atención la presencia de un intervalo inicial de tiempo en el que la reducción de  $\text{NO}_x$  se mantiene en un valor aproximadamente constante.
- (ii) En una segunda etapa, se alcanza un valor de reducción de  $\text{NO}_x$  máximo que se mantiene constante durante un cierto periodo de tiempo. Este nivel también es diferente para cada muestra. Comparando muestras pirolizadas a la misma temperatura, se observa que las mayores reducciones las alcanzan las muestras sin aglomerante, mientras que los menores niveles son obtenidos con las muestras conformadas con ácido húmico.
- (iii) En una tercera etapa, la actividad disminuye progresivamente hasta que la muestra se consume por completo. El tiempo de vida de las muestras también depende del proceso de preparación, presentando la menor duración las muestras sin aglomerante.

Estos resultados están en concordancia con las conclusiones obtenidas a partir de las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ , es decir, las muestras sin conformar son más reactivas que el resto, lo que se pone de manifiesto por una cinética de reacción más rápida. Por el contrario, los pellets conformados con ácido húmico son las muestras que se consumen más lentamente. Del

mismo modo, las muestras pirolizadas a 500°C muestran una cinética más rápida que las pirolizadas a 700°C.

Además de la información obtenida de la Figura 4.4, resulta interesante de cara a la utilización en aplicaciones reales de estos materiales, la cuantificación de las cantidades de NO<sub>x</sub> reducidas en cada ensayo. Estos datos, así como la selectividad media durante los experimentos, se incluyen en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** Cantidades de NO<sub>x</sub> reducidas y selectividad media en las RI<sub>id</sub>.

MUESTRA	gNO <sub>x</sub> /g <sub>muestra</sub>	gNO <sub>x</sub> /g <sub>muestra libre de cenizas</sub>	S <sub>media</sub>
A3-16,5-FF-500	1,3	2,1	0,41
A3-16,4-AH-500	1,5	2,3	0,43
A3-18,3-500	1,3	2,0	0,41
A3-20,4-FF-700	1,4	2,3	0,46
A3-16,8-AH-700	2,0	2,9	0,58
A3-18,5-700	1,3	2,1	0,44

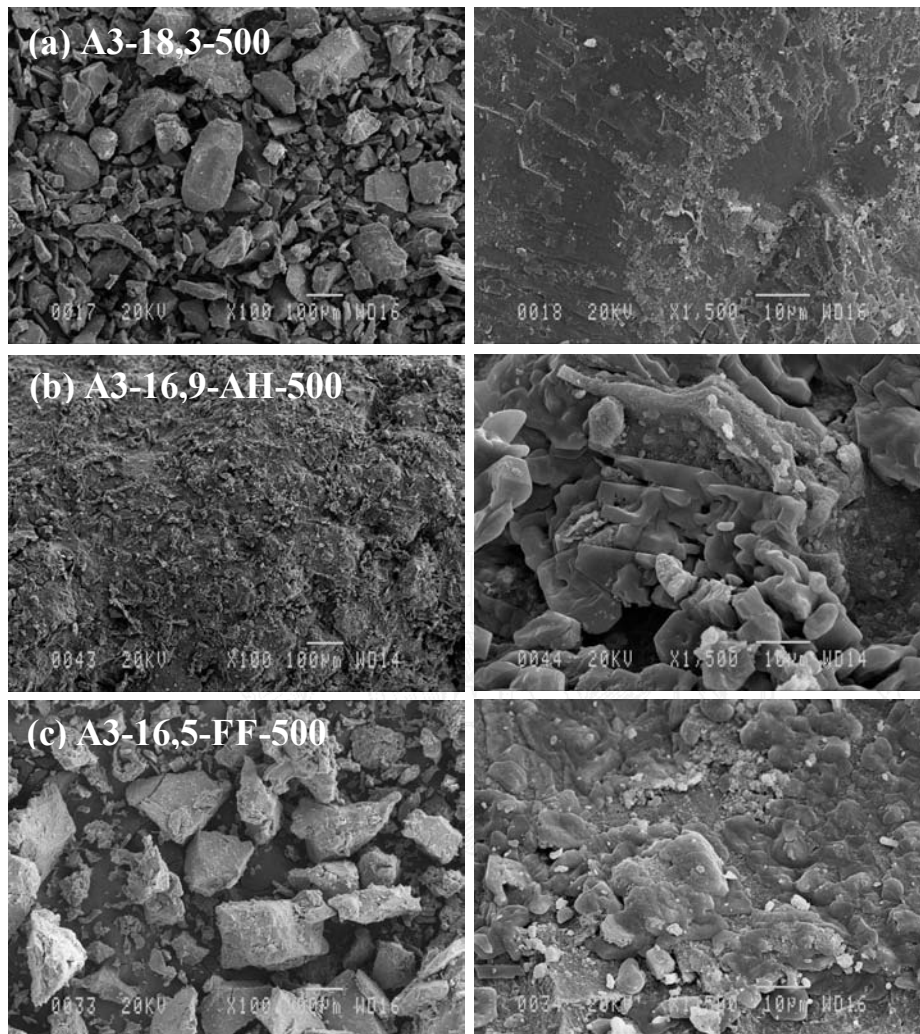
Según estas estimaciones se pueden eliminar entre 1,3 y 2,0 gramos de NO<sub>x</sub> por gramo de muestra. Resulta significativo que, a pesar de las diferencias observadas en la Figura 4.4, las cantidades globales de NO<sub>x</sub> eliminadas y la selectividad media son muy similares en todos los ensayos, a excepción de la muestra A3-16,8-AH-700 que presenta valores algo superiores al resto. Es decir, a pesar de las distintas cinéticas de reacción seguidas por las muestras, la proporción global O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> consumida y, por lo tanto, la selectividad media, es equivalente en la mayor parte de los casos. Esto parece indicar que la cantidad de potasio es el parámetro que condiciona la selectividad global, mientras que, a igualdad de contenido en potasio, la cinética de reacción está regulada por otra u otras variables como son la temperatura de pirólisis o la presencia de aglomerante. Es importante señalar que la selectividad se mantiene elevada y aproximadamente constante en todos los casos durante la mayor parte de vida de las muestras, lo que es sumamente

importante para futuras aplicaciones. A este aspecto y a otros relacionados con el comportamiento de las muestras durante las  $RI_{ld}$  se les prestará especial atención en el siguiente capítulo de la memoria.

### 3.4. Efecto del aglomerante en la reactividad.

Muchas de las conclusiones extraídas a partir de las  $RI_{2h}$  y  $RI_{ld}$  resultan coherentes con los resultados previos obtenidos por otros autores. Así, por ejemplo, la influencia que tiene el potasio sobre la reactividad y selectividad de las muestras está en concordancia con los resultados previos obtenidos por A. García y col. [14] al estudiar la reacción  $NO_x$ -carbón en presencia de  $O_2$  utilizando briquetas de carbón y potasio conformadas con ácido húmico. Del mismo modo, también ha sido descrita la disminución de la reactividad de carbonizados con y sin potasio al aumentar la temperatura de pirólisis tanto frente a  $NO$  [25] como en mezclas  $NO_x/O_2$  [26]. Sin embargo, no se han descrito en la literatura diferencias de reactividad de materiales carbonosos frente a mezclas  $NO_x/O_2$  por el hecho de utilizar aglomerantes para su conformación, de ahí que en este estudio se haya optado por profundizar en este aspecto.

A modo de ejemplo, en la Figura 4.5 se muestran seis fotografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido de las tres muestras originales (previo a la reacción) con elevados porcentajes de potasio y pirolizadas a  $500^\circ C$ . Las tres fotografías de la izquierda han sido tomadas utilizando un factor de 100 aumentos, lo que permite ver las partículas que componen las muestras, si es el caso. Las tres de la derecha han sido tomadas con una ampliación de 1500 aumentos, factor que permite ver la superficie de una de estas partículas. En este caso sí se ha empleado recubrimiento de oro.



**Figura 4.5.** Fotografías tomadas mediante SEM de las tres muestras con elevados contenidos de potasio pirolizadas a 500°C. (Izda. x100 aumentos; Dcha. x1500 aumentos).

En la Figura 4.5a tomada a 100 aumentos, correspondientes a la muestra sin aglomerar A3-18,3-500, se observan claramente las partículas que componen la muestra. Al aumentar la imagen hasta 1500 aumentos se puede apreciar la superficie carbonosa de una de estas partículas. Sin embargo, en la Figura 4.5b tomada a 100

correspondiente a un pellet de la muestra A3-16,4-AH-500, se observa una superficie irregular sin poderse apreciar las partículas de carbón debido al cubrimiento del aglomerante. En la imagen de la derecha (x1500) se aprecian formaciones irregulares que parece razonable pensar que correspondan a dicho aglomerante.

En el caso de la briqueta molturada que se ha preparado con resina de fenol formaldehído (Figura 4.5c), parece que quedan restos que podrían corresponder al aglomerante.

Para analizar las diferencias observadas entre la reactividad de las muestras sin aglomerante y las que sí han sido conformadas con resina de fenol formaldehído o con ácido húmico y, en vista a la diferente topografía que presentan, se han considerado tres posibles causas que podrían explicar las diferencias de reactividad: (i) que el aglomerante afecte al estado del potasio en las muestras (especie química y/o distribución), (ii) que el aglomerante afecte a la porosidad de las muestras o (iii) que el aglomerante modifique la química superficial del carbón. No se han considerado otras causas relacionadas con la composición global de las muestras, debido a que en el análisis elemental mostrado en la Tabla 4.2 no se observan diferencias significativas que consigan explicar las tendencias de reactividad.

Los análisis mediante DRX de las especies cristalinas presentes en las muestras originales con elevados contenidos de potasio ponen de manifiesto la presencia de  $K_2SO_4$  y  $KHCO_3$  en todas las muestras sin aglomerante y con resina de fenol formaldehído. La formación de  $K_2SO_4$  se produce por reacción durante la etapa de pirólisis entre el potasio introducido como KOH y el azufre presente originalmente en el carbón (especialmente como yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )). La carbonatación del precursor del catalizador puede haber ocurrido también durante la etapa de pirólisis o al exponer las muestras a la atmósfera. Cabe destacar que en todos los casos estas especies dan pequeñas señales. En el caso de las muestras conformadas con ácido húmico, no se observan estas especies. Sin embargo,



tanto el  $K_2SO_4$  como el  $KHCO_3$  fueron identificados por A.García y col. [14] en un estudio previo en el que se estudiaron briquetas preparadas con el carbón A3 y ácido húmico como aglomerante, por lo que no puede descartarse la presencia de estas especies en los pellets estudiados en esta memoria.

La caracterización mediante DRX, por lo tanto, no permite distinguir diferencias que puedan explicar razonablemente la diferente reactividad de las muestras con y sin aglomerante.

Para analizar cómo está distribuido el catalizador sobre la matriz carbonosa, en la Tabla 4.5 se resumen los contenidos de potasio superficiales determinados mediante XPS de las muestras con elevados contenidos de potasio. También se ha incluido la relación  $K_{\text{superficial}}/K_{\text{total}}$  a partir de las cantidades totales de metal determinadas mediante ICP-AES.

**Tabla 4.5.** Porcentajes de potasio superficial determinados mediante XPS.

MUESTRA	$K_{\text{superficial}}$ (%)	$K_{\text{superficial}}/K_{\text{total}}$
A3-16,5- FF-500	27,9	1,69
A3-16,4-AH-500	27,5	1,68
A3-18,3-500	30,2	1,65
A3-20,4-FF-700	39,3	1,93
A3-16,8-AH-700	33,0	1,96
A3-18,5-700	36,8	1,99

Todas las muestras presentan acumulación de potasio en su superficie, puesto que las cantidades determinadas mediante XPS son, en todos los casos, superiores a los porcentajes totales de catalizador determinados mediante ICP-AES. Esto está en concordancia con lo observado por A. García y col. en muestras preparadas con carbón,

KOH y ácidos húmicos [14]. Esta acumulación es mayor en el caso de las muestras pirolizadas a 700 °C que en las pirolizadas a 500°C, lo que podría estar relacionado con la menor reactividad y mayor selectividad de las pirolizadas a 700°C (ver Tabla 4.5). Sin embargo, al margen de esta relación entre la distribución del potasio en las muestras y la temperatura de pirólisis, no se observa otra relación entre la reactividad de las muestras y la cantidad de potasio superficial. Así, por ejemplo, las muestras A3-16,4-AH-500 y A3-18,3-500 tienen cantidades de potasio superficial equivalentes (27,9% y 30,2 % respectivamente) y, sin embargo, los perfiles de reducción de NO<sub>x</sub> mostrados en las RI<sub>id</sub> son muy diferentes. Según estos resultados, la distribución superficial del catalizador tampoco permite explicar las diferencias de reactividad observadas entre las seis muestras con altos porcentajes de potasio.

Para analizar el efecto de la porosidad, se han llevado a cabo isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> con las seis muestras con elevados porcentajes de catalizador. Las áreas superficiales aparentes, incluidas en la Tabla 4.6, se han determinado aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich a los puntos experimentales de ambas isoterma.

**Tabla 4.6.** Áreas superficiales determinadas mediante adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

MUESTRA	SN <sub>2</sub> DR (m <sup>2</sup> /g)	SCO <sub>2</sub> DR (m <sup>2</sup> /g)
A3-16,5-FF-500	*	314
A3-16,4-AH-500	*	422
A3-18,3-500	*	300
A3-20,4-FF-700	*	*
A3-16,8-AH-700	*	*
A3-18,5-700	*	120

\* No mensurable.

El área determinada mediante adsorción de  $N_2$  a 77K es despreciable, al igual que se observó previamente en briquetas de carbón aglomeradas con ácido húmico [14]. El  $CO_2$ , sin embargo, presenta valores nulos en las muestras que contienen aglomerante y que han sido pirolizadas a 700°C. Las menores áreas de las muestras pirolizadas a 700°C podrían estar relacionadas con la mayor acumulación de potasio en la superficie. Resulta razonable pensar que dicha acumulación sea responsable del bloqueo total o parcial de la posible porosidad de la matriz carbonosa (hay que tener en cuenta que el pirolizado A3-700 tiene un área de  $CO_2$  de 370  $m^2/g$ ).

Comparando las áreas superficiales de  $CO_2$  de las muestras pirolizadas a 500°C, bastante similares a las del correspondiente pirolizado A3-500 (302  $m^2/g$ ), se puede concluir que esta variable tampoco permite explicar las diferencias de reactividad previamente observadas. Así, por ejemplo, la muestra A3-16,4-AH-500 es la que presenta la menor reactividad de las tres pirolizadas a 500 °C y, sin embargo, tiene un área ligeramente superior al resto. Para asegurar que la porosidad más ancha (en el rango de meso y macroporosidad) no afecta a la reactividad, se han llevado a cabo porosimetrías de mercurio con las muestras A3-18,3-500 y A3-16,5-FF-500, determinándose en ambos casos volúmenes similares en el intervalo de porosidad cuantificado por esta técnica .

Los datos de la Tabla 4.6, sin embargo, aunque no aportan evidencias inequívocas que permitan concluir que las muestras aglomeradas son menos reactivas que las no aglomeradas como consecuencia de la disminución de la porosidad, sí están en concordancia con la menor reactividad de las muestras pirolizadas a 700°C respecto a las pirolizadas a 500°C.

Para analizar si los aglomerantes afectan a la química superficial de las muestras, se han llevado a cabo ensayos de Desorción a Temperatura Programada con las seis muestras con elevados porcentajes de potasio. Las cantidades de CO y  $CO_2$  evolucionadas durante estos tratamientos térmicos en atmósfera inerte están relacionadas

con la cantidad de oxígeno presente en las muestras en forma de grupos oxigenados [27]. A partir de dichas cantidades de CO y CO<sub>2</sub> evolucionadas se ha determinado el oxígeno total emitido, al que se denominará en lo sucesivo “*ocupación previa de oxígeno*”. Dicha cantidad se ha cuantificado según la expresión

$$\text{Ocupación previa de oxígeno} = (\mu\text{molCO/g}_{\text{muestra}})_{\text{emit.}} + (2 \cdot \mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{muestra}})_{\text{emit.}} \quad (1)$$

Estas cantidades de oxígeno emitidas, incluidas en la Tabla 4.7, parecen apuntar hacia la existencia de una relación entre la reactividad de las muestras y la cantidad de oxígeno que contienen originalmente en superficie. Así, por ejemplo, las muestras preparadas sin aglomerante, que son las que se consumen más rápidamente en las RI<sub>ld</sub> y las que han mostrado la mayor reactividad en las RI<sub>2h</sub>, también son las que emiten una mayor cantidad de grupos oxigenados durante las DTPs. El caso contrario es el de las muestras aglomeradas con ácido húmico, pues son las que presentan una cinética más lenta en las RI<sub>ld</sub> y también las que menor cantidad de oxígeno emiten en la DTP. Esto resulta coherente con la idea de que los grupos oxigenados superficiales juegan un papel decisivo en las reacciones de gasificación [28-31].

**Tabla 4.7.** Ocupación previa de oxígeno en las muestras con elevados porcentajes de potasio.

MUESTRA	Ocupación previa de oxígeno ( $\mu\text{mol/g}_{\text{muestra}}$ )
A3-16,5- FF-500	7089
A3-16,4-AH-500	5732
A3-18,3-500	7900
A3-20,4- FF-700	6583
A3-16,8-AH-700	4820
A3-18,5-700	7423

Para profundizar en este aspecto y establecer una relación entre la ocupación previa de oxígeno y las mencionadas diferencias de reactividad observadas en las  $RI_{2h}$  y  $RI_{1d}$ , se han realizado balances de oxígeno durante las  $RI_{2h}$  realizadas en el dispositivo R-AG/CQ con muestras seleccionadas. Este dispositivo ha permitido descartar la emisión de  $N_2O$ , por lo que los balances de oxígeno se han realizado empleando la expresión (2). Tampoco se ha observado la formación de  $NO_2$  en la mezcla reactiva por reacción de  $NO$  con  $O_2$  en las condiciones experimentales empleadas en estos ensayos, de ahí que tampoco se haya considerado esta especie en dicha expresión (2).

$$O_{\text{acumulado}} = O_{\text{consumido}} - O_{\text{emitido}} \quad (2)$$

donde

$$O_{\text{consumido}} = (\mu\text{molesNO}_{x\text{cons.}}/\text{g}_{\text{muestr.}} + 2 \cdot \mu\text{molesO}_{2\text{cons.}}/\text{g}_{\text{muestr.}}) \text{ y}$$

$$O_{\text{emitido}} = (\mu\text{molesCO}_{\text{emit.}}/\text{g}_{\text{muestr.}} + 2 \cdot \mu\text{molesCO}_{2\text{emit.}}/\text{g}_{\text{muestr.}})$$

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de estos experimentos:

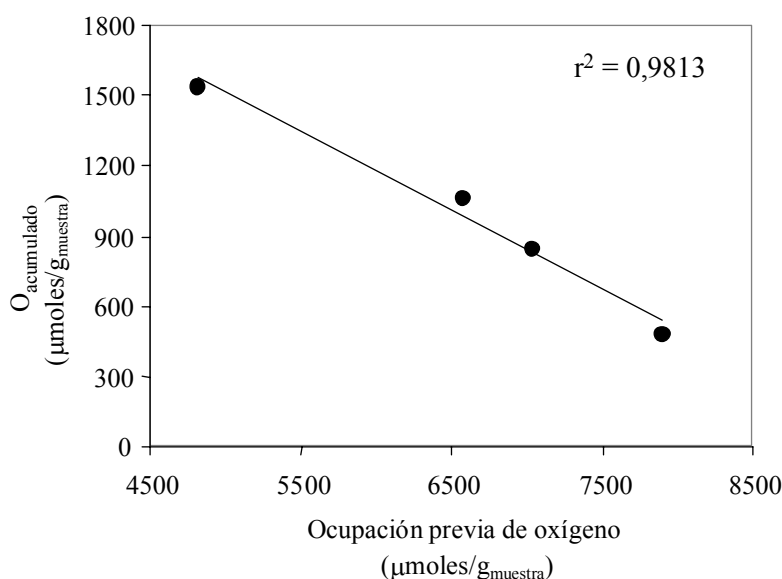
**Tabla 4.8.** Balances de oxígeno en  $RI_{2h}$  a  $350^\circ\text{C}$  llevadas a cabo con muestras seleccionadas.

MUESTRA	$O_{\text{consumido}}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$O_{\text{emitido}}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$O_{\text{acumulado}}$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	$O_{\text{acumulado}}^{(a)}$ (%)
A3-16,5- FF -500	3205	2358	846	26
A3-18,3-500	5932	5452	480	8
A3-20,4- FF -700	3015	1958	1057	35
A3-16,8-AH-700	1784	248	1536	86

$$^{(a)} O_{\text{acumulado}} (\%) = (O_{\text{acumulado}}/O_{\text{consumido}}) \cdot 100$$

Los datos indican que todas las muestras estudiadas acumulan oxígeno durante las reacciones de dos horas, lo que resulta coherente con la idea de que la etapa limitante de la velocidad de reacción a la temperatura de trabajo es la desorción de los grupos oxigenados superficiales. En realidad, se ha comprobado que la etapa limitante del proceso de gasificación catalizada por metales alcalinos es la ruptura del enlace carbono-carbono para emitir  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{CO}$  [32,33], principalmente a baja temperatura. Sin embargo, la acumulación observada en la muestra sin aglomerante estudiada y en las conformadas con resina de fenol formaldehído o con ácido húmico no es similar. La muestra que no contiene aglomerante, que es la que mostró la cinética más rápida, acumula el menor porcentaje de oxígeno (8%). El caso opuesto es el de la muestra aglomerada con ácido húmico estudiada, que es la que mayor porcentaje de oxígeno acumula (86%) mientras que es la que presenta la cinética más lenta. Las muestras conformadas con resina de fenol formaldehído presentan un comportamiento intermedio tanto en cuanto a la acumulación de oxígeno como a las cinéticas mostradas en las  $\text{RI}_{\text{d}}$ .

Resulta interesante la correlación observada entre el oxígeno acumulado durante estas  $\text{RI}_{2\text{h}}$  y la ocupación previa de oxígeno determinada mediante DTP. En la Figura 4.5 se presenta dicha relación.



**Figura 4.6.** Correlación entre el oxígeno acumulado durante las  $RI_{2h}$  realizadas en el dispositivo R-CG/AQ y la ocupación previa de oxígeno.

Esta relación indica que cuanto mayor es la ocupación previa de oxígeno en las muestras, menor es la cantidad que se puede acumular en forma de grupos oxigenados durante la reacción. Esto es coherente con la idea de que la energía de desorción de los complejos oxigenados superficiales disminuye al aumentar el cubrimiento de la superficie [34]. Por lo tanto, si existe una población elevada de complejos oxigenados superficiales, la desorción durante la reacción para emitir  $CO_2$  y, por lo tanto, la creación de nuevos sitios activos  $C_f$  con elevada afinidad hacia nuevas moléculas gaseosas oxidantes, será mas rápida [32,35].

Estas observaciones parecen apuntar que los aglomerantes están reduciendo la cantidad de grupos oxigenados originales de las muestras, lo que condiciona su reactividad. No es posible, sin embargo, deducir a partir de los ensayos hechos en este estudio cuales son los fenómenos concretos que motivan esto, aunque podrían estar

relacionada con las siguientes causas: (i) que la reactividad intrínseca de los aglomerantes estudiados sea menor que la del carbón o que (ii) durante la pirólisis, en la que ocurren simultáneamente complejos procesos de reestructuración tanto del carbón como de los aglomerantes, se produzcan interacciones carbón-aglomerante que impidan la formación de grupos oxigenados superficiales que en ausencia de ácido húmico y de resina sí ocurrirían.

#### **4.- CONCLUSIONES.**

A partir de este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- (i) Es posible emplear mezclas de carbón y potasio sin conformar o conformadas como briquetas o pellets aglomeradas con resina de fenol formaldehído o ácidos húmicos respectivamente, para reducir óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas ricas en oxígeno.
- (ii) Tanto en las muestras sin conformar como en las conformadas, el porcentaje de potasio afecta notablemente a la actividad, aumentándola respecto a los pirolizados sin catalizador y disminuyéndola progresivamente con el aumento de la cantidad de potasio. Esta disminución podría estar relacionada con un efecto protector de la superficie ejercido por el catalizador que disminuye el ataque directo de los gases a la superficie del carbón. Del mismo modo, la relación CO/CO<sub>2</sub> emitida disminuye notablemente con el aumento de la cantidad de catalizador.
- (iii) La selectividad también se ve notablemente afectada por el catalizador, siendo las muestras más selectivas las que contienen los mayores porcentajes estudiados (entre 16 y 20% de potasio). Con la muestra más selectiva (A3-16,8-AH-700), se



pueden eliminar hasta  $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  en las condiciones empleadas en este trabajo.

- (iv) Las muestras pirolizadas a  $500^\circ\text{C}$  son más reactivas y menos selectivas que las pirolizadas a  $700^\circ\text{C}$ , aunque la influencia de esta variable es menos acusada que la del contenido en catalizador.
- (v) La presencia de aglomerante afecta a la actividad de las muestras, originando que la cinética de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón sea más lenta respecto a mezclas carbón/potasio homólogas sin aglomerar. Esta menor reactividad parece estar relacionada principalmente con la disminución de la cantidad inicial de grupos oxigenados.

## 5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [2] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [3] H. Juntgen y H. Kuhl en *Chemistry and Physics of Carbon* **22**, 145. P.A. Thrower. Ed. Marcel Dekker, Nueva York (1989).
- [4] S. Sato, Y. Yu-u, N. Mizuno y N. Iwamoto. *Appl. Catal.* **70** (1991).
- [5] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Compositos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno*. Patente española P9400104 (1994).
- [6] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani, y L.R. Radovic *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [7] H. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* **78**, L1 (1991).

- [8] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1085 (1984).
- [9] T. Inui, T. Otowa y Y. Takegami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev.* **21**, 56, (1982).
- [10] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [11] M.J. Illán Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea, A. Linares Solano y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [12] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [13] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *SECAT* 97, 141, Jaca (España), (1997).
- [14] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [15] M.I. Alonso, A.F. Valdés, R.M. Martínez Tarazona y A.B. García. *Fuel Proc. Technol.* **75**, 85 (2002).
- [16] L.J. Thoms, C.E. Snape y D. Taylor. *Fuel* **78**, 1691 (1999).
- [17] Coal Industry (Patents) Ltd., Eur. Pat. 1988, 0284252 A1.
- [18] Yorkshire Dyeware (Patents) Ltd., GB Pat. 1962,1031723.
- [19] A.K. Sharma, B.P. Das, P.S.M. Tripathi. *Fuel Proc. Technol.* **75**, 201 (2002).
- [20] W.W. Wen, P.D. Bergman y A.W. Deurbrouck. *10<sup>th</sup> International Coal Preparation Congress* **63**, 119. Edmonton. Canadá (1986).
- [21] <http://www.coalitechemicals.com> (2002).
- [22] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop y J. A. Moulijn. *Proceedings of the 17<sup>th</sup> Carbon Conference*, 181c, Kentucky (1985).
- [23] Z. Du, A.F. Sarofim y J.P. Longwell. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*; Eds. J. Lahaye and P. Ehrburger, NATO ASI Series: Cadarache, Francia, 192 (1991).
- [24] R. Phillips, F.J. Vastola y P.L. Walker. Jr. *Carbon* **8**, 205 (1970).

- 
- [25] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [26] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y L.R.Radovic. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [27] Q. Zhuang, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **10**, 169 (1996).
- [28] S. Ahmed y M.H. Back. *Carbon* **23**, 513 (1985).
- [29] J.L. Su y D.D. Perlmutter. *AIChE J.* **32**, 1725. (1985).
- [30] A.A. Lizzio, H. Jiang y L.R.Radovic. *Carbon* **28**, 7 (1990).
- [31] A.A. Lizzio, A. Piotrowski y L.R. Radovic. *Fuel* **67**, 1691 (1988).
- [32] J.A. Moulijn y F. Kapteijn. *Carbon* **33**, 1155 (1995).
- [33] M.B. Cerfontain, R. Meijer, F. Kapteijn y J.A. Moulijn. *J. Catal.* **107**, 173 (1987).
- [34] M.B. Cerfontain, *Tesis doctoral*. Universidad de Amsterdam (1986).
- [35] Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).

## **CAPÍTULO 5**

---

REDUCCIÓN DE NO CON PELLETS DE POTASIO/CARBÓN.  
INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE POTASIO A DIFERENTES  
TEMPERATURAS DE REACCIÓN.

## 1.- INTRODUCCIÓN.

La efectividad del potasio como catalizador de la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón en presencia de oxígeno ha sido puesta de manifiesto en numerosos estudios [1-7]. En este sentido, en el capítulo anterior de esta memoria se demostró la posibilidad de reducir  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas ricas en  $\text{O}_2$  en condiciones isoterma, a  $350^\circ\text{C}$ , empleando muestras conformadas con diferentes aglomerantes (ácido húmico y resina de fenol formaldehído) y muestras potasio/carbón preparadas en ausencia de aglomerante. Cuando se emplean elevados porcentajes de potasio, todos estos materiales, ya sean muestras conformadas o sin aglomerante, presentan buena selectividad hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con  $\text{O}_2$  y baja relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  en los productos emitidos.

La posibilidad de emplear este tipo de materiales en la purificación de corrientes gaseosas derivadas de procesos de combustión ya fue apuntada en varios estudios previos realizados en este laboratorio con briquetas preparadas a partir de carbón mineral y aglomeradas con ácido húmico [4-6]. Dichos estudios también se realizaron con mezclas gaseosas ricas en oxígeno y en condiciones isoterma, empleando temperaturas de reacción entre  $300$  y  $350^\circ\text{C}$ , lo que puso en evidencia la notable dependencia del proceso con la temperatura [6]. En general, al aumentar la temperatura de reacción se observó un aumento tanto de la reducción de  $\text{NO}_x$  como del quemado de las muestras, disminuyendo la selectividad hacia  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con  $\text{O}_2$ .

Considerando estos antecedentes, los objetivos marcados para este quinto capítulo de la memoria, segundo de los dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales, son:

- 
- (i) Profundizar en el conocimiento del efecto beneficioso del potasio en la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón. Para cubrir este objetivo se han preparado pellets de carbón y potasio conformados con ácido húmico, empleando altos porcentajes de catalizador que oscilan entre 7,9 y 21,0% en peso. Este intervalo es lo suficientemente amplio para encontrar una cantidad óptima de metal.
- (ii) Analizar el efecto que tiene la temperatura sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada por potasio cuando transcurre en presencia de oxígeno. Para la consecución de este objetivo se han llevado a cabo experimentos de Reacción a Temperatura Programada entre 25 y 750 °C y Reacciones Isotermas de diferente duración entre 250 y 475°C, lo que ha permitido no sólo analizar la influencia de la temperatura sobre la reacción sino también el papel que juega el catalizador en función de este decisivo parámetro.
- (iii) Valorar la viabilidad de una futura aplicación de este proceso llevando a cabo reacciones isotermas de larga duración a diferentes temperaturas (dentro de un rango de aplicación real) con muestras seleccionadas. La discusión detallada de los perfiles de reacción y la estimación de parámetros como “*selectividad media*” o “*gramos de  $\text{NO}_x$  reducidos por gramo de muestra*” aportarán un valioso conocimiento de la eficiencia y aprovechamiento de las muestras para el proceso estudiado.

## 2.- EXPERIMENTAL.

### 2.1. Preparación y caracterización de las muestras.

El carbón mineral utilizado en la preparación de los pellets, de origen español y denominado A3, es de tipo bituminoso alto en volátiles A, con un 7,7 % en peso de cenizas. El ácido húmico comercial utilizado como agente aglomerante contiene un 16% en peso de extracto húmico y un 5% en peso de potasio.

El método de preparación de los pellets se describió detalladamente en la sección 1.2. del tercer capítulo de la memoria. Siguiendo dicho procedimiento general se han preparado cuatro muestras con diferentes contenidos de potasio. En primer lugar, se mezcla el carbón A3 con la disolución comercial de ácidos húmicos (1,2 ml/g<sub>carbón</sub>), añadiendo el mínimo volumen adicional de agua para que el carbón quede totalmente mojado. En dicho volumen adicional se han disuelto diferentes cantidades de KOH (0; 0,06; 0,17 ó 0,31 g<sub>KOH</sub>/g<sub>carbón</sub> respectivamente) para cada una de las cuatro muestras, incrementando la cantidad de potasio introducida por el aglomerante en tres de las muestras. Tras agitar las mezclas durante 30 minutos, asegurando un mezclado homogéneo, se ha eliminado la mayor parte de la humedad en una estufa convencional a 110°C, se han conformado los pellets mediante extrusión, y éstos han sido pirolizados en un horno horizontal a 700°C durante dos horas en atmósfera inerte de nitrógeno. Las muestras se denominan A3-%K-AH-700, donde “A3” hace alusión al tipo de carbón empleado, “%K” al porcentaje en peso de potasio tras la pirólisis, “AH” al agente aglomerante utilizado y “700” a la temperatura de pirólisis.

El porcentaje de potasio total tras la pirólisis se ha determinado mediante ICP-AES. Para ello, el metal se ha extraído de las muestras con HCl 1M mediante reflujo durante 8 horas. El contenido en potasio y carbono superficial (expresado en % en peso) se ha determinado mediante XPS con un equipo VG-Microtech Multilabel.

El análisis elemental de los pellets se ha realizado con un equipo Carlo-Erba, modelo EA 1108, determinando los porcentajes de C, N, H y S. Las cenizas han sido cuantificadas gravimétricamente, pesando el residuo remanente tras quemar las muestras (secas) en un horno a 650°C durante 12 horas.

Por último, las propiedades texturales de las muestras han sido estudiadas mediante adsorción física de CO<sub>2</sub> a 273K y N<sub>2</sub> a 77K en un sistema volumétrico automático Autosorb-6, de Quantachrome.

## 2.2. Estudio de la reacción NO<sub>x</sub>-carbón.

Los ensayos de reducción de NO<sub>x</sub> se han llevado a cabo en el dispositivo denominado R-AG, compuesto de un reactor vertical de cuarzo acoplado a una serie de analizadores de gases específicos para la determinación de NO y NO<sub>2</sub> (Binos 1004), CO y CO<sub>2</sub> (Binos 100) y O<sub>2</sub> (Binos 1001). En todos los ensayos se ha empleado una mezcla de gases reactiva con 0,2% de NO<sub>x</sub> y 5% de O<sub>2</sub> en nitrógeno como gas portador, usando un flujo total de 620 ml/min. Antes de introducir en el reactor dicha mezcla gaseosa, las muestras son calentadas en nitrógeno hasta estabilizar la temperatura de reacción seleccionada en cada caso.

Se han llevado a cabo tres tipos de experimentos: (i) Reacciones a Temperatura Programada (RTP), consistentes en calentar la muestra (0,3 g de muestra) en la mezcla de gases reactiva desde 25 hasta 750 °C a razón de 10°C/min, (ii) Reacciones Isotermas de dos horas (RI<sub>2h</sub>) a 250, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450 y 475 °C (1 g de muestra) y (iii) Reacciones Isotermas de larga duración (RI<sub>ld</sub>) a 350, 425 y 450 °C con determinadas muestras (0,5 g de muestra), en las que la reacción se ha prolongado durante el tiempo suficiente para consumir por completo el carbón de las mismas, quedando sólo el residuo de cenizas.



### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Caracterización de las muestras.

En la Tabla 5.1 se presenta la nomenclatura de las cuatro muestras y los resultados de su caracterización, incluyendo el análisis elemental, el porcentaje en peso de cenizas y los porcentajes en peso totales y superficiales de potasio determinados mediante ICP-AES y XPS respectivamente. También se han incluido los rendimientos de pirólisis expresados en base al peso seco de pellets antes del tratamiento térmico. Con fines comparativos, también se ha incluido la caracterización del carbón A3 y la de su correspondiente pirolizado A3-700.

**Tabla 5.1.** Nomenclatura y caracterización de las muestras.

Nomenclatura	An. elemental (%)				Cenizas <sup>a</sup> (%)	K <sub>tot.</sub> ICP-AES (%)	K <sub>sup.</sub> XPS (%)	C <sub>sup.</sub> XPS (%)	K <sub>sup.</sub> /K <sub>tot.</sub>	Rendimiento Pirólisis (%)
	N	C	H	S						
A3	1,7	82,1	1,2	0,7	7,7	b	b	-	-	-
A3-700	1,5	78,4	1,0	0,2	13,4	b	b	69,4	-	66,8
A3-7,9-AH-700	1,6	70,0	1,2	1,7	21,1	7,9	15,7	55,3	2,0	69,6
A3-10,5-AH-700	1,4	65,3	1,2	1,4	23,4	10,5	19,2	45,8	1,8	70,6
A3-16,8-AH-700	1,9	59,0	1,6	1,0	31,8	16,8	33,0	38,5	2,0	68,8
A3-21,0-AH-700	0,9	50,3	1,0	0,0	42,0	21,0	34,6	33,4	1,7	67,5

<sup>a</sup>Expresadas en base seca.

<sup>b</sup>No mensurable.

Los resultados de la caracterización ponen de manifiesto las siguientes tendencias al aumentar el porcentaje de potasio introducido en las muestras: (i) como era de esperar, los porcentajes de cenizas y de potasio aumentan progresivamente con la adición de KOH, con la consecuente disminución del porcentaje de carbono; (ii) la relación

$K_{\text{superficial}}/K_{\text{total}}$  es del orden de 2 en todas las muestras, confirmando el enriquecimiento superficial de potasio previamente observado [7,8], y (iii) los rendimientos de pirólisis permanecen más o menos constantes, lo que parece indicar que las pérdidas de carbón durante la pirólisis son independientes de los contenidos de potasio en el rango estudiado (asumiendo que las pérdidas de metal son despreciables en estas condiciones, tal y como se discutió en el capítulo anterior).

Respecto a la caracterización textural de las muestras, en la Tabla 5.2 se incluyen las áreas superficiales determinadas aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich a los puntos experimentales de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  a 77 y 273K respectivamente.

**Tabla 5.2.** Áreas superficiales determinadas mediante adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ .

Muestra	$S_{N_2}$ DR ( $m^2/g$ )	$S_{CO_2}$ DR ( $m^2/g$ )
A3	*	221
A3-700	*	370
A3-7,9-AH-700	*	669
A3-10,5-AH-700	*	709
A3-16,8-AH-700	*	*
A3-21,0-AH-700	*	*

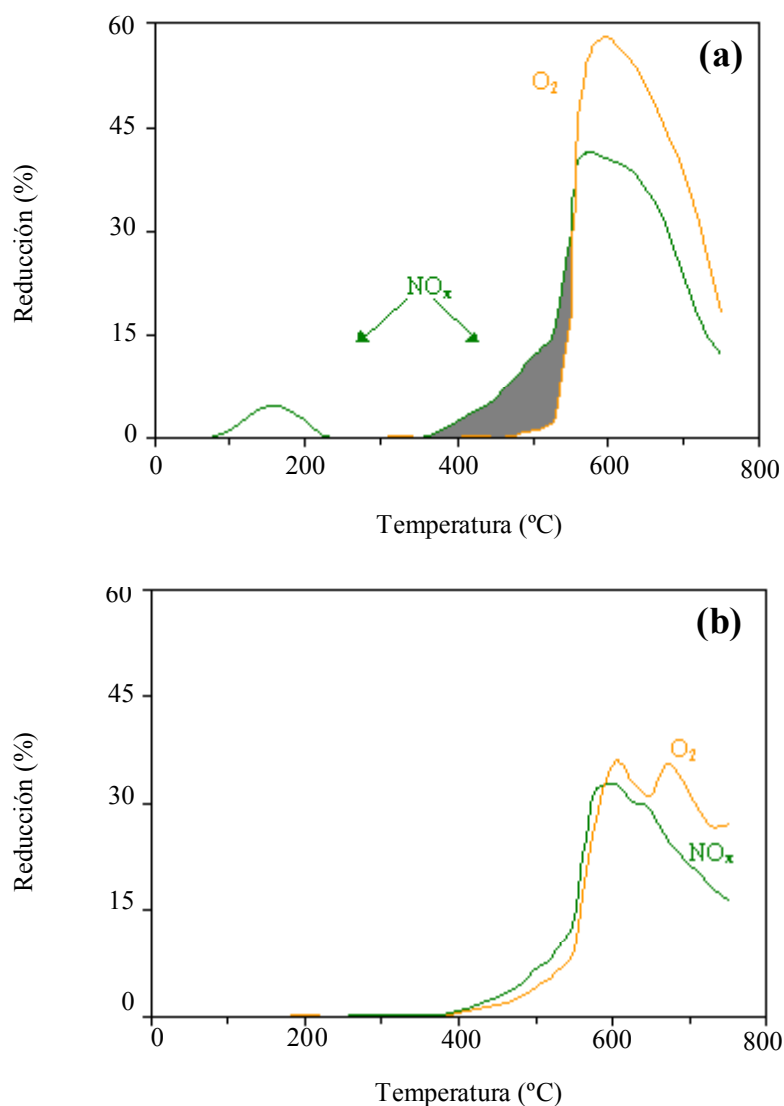
\* No mensurable.

En todos los casos, el  $N_2$  presenta problemas difusionales, por lo que no es posible cuantificar las áreas mediante adsorción de este gas a 77K. En el caso de la adsorción de  $CO_2$  sí se observa un aumento del área en las muestras con menores porcentajes de potasio respecto al área del carbón original y del correspondiente pirolizado sin catalizador. El desarrollo de esta porosidad resulta razonable teniendo en

cuenta las conocidas propiedades del KOH como agente activante [9]. En el caso de las muestras con mayores porcentajes de catalizador, sin embargo, la porosidad determinable mediante adsorción de CO<sub>2</sub> también queda bloqueada, posiblemente por las propias especies de potasio, por lo que no es posible cuantificarla sin llevar a cabo previamente un lavado ácido del carbón, tal y como se lleva a cabo en los procesos de activación química con KOH como agente activante. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por A. García García y col. [6] con briquetas de similar naturaleza a la de los pellets empleados en este estudio.

### **3.2. Reacciones a Temperatura Programada.**

A modo de ejemplo, en la Figura 1a se presentan los porcentajes de reducción de O<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> durante un ensayo de RTP realizado con la muestra A3-16,8-AH-700. En la Figura 1b se presentan los perfiles correspondientes a un experimento similar llevado a cabo con el pirolizado A3-700.



**Figura 5.1.** Reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  durante las RTPs realizadas con las muestras (a) A3-16,8-AH-700 y (b) A3-700.

Aunque las curvas obtenidas en ambos ensayos son cualitativamente similares, hay diferencias en cuanto a las conversiones de  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_x$  que hay que resaltar. En primer lugar, en el ensayo realizado con la muestra A3-16,8-AH-700, la reducción de  $\text{NO}_x$  comienza a 325°C, mientras que en el experimento realizado con el pirolizado A3-700, la reducción de  $\text{NO}_x$  comienza a 400°C. Además, en el ensayo realizado con la muestra que

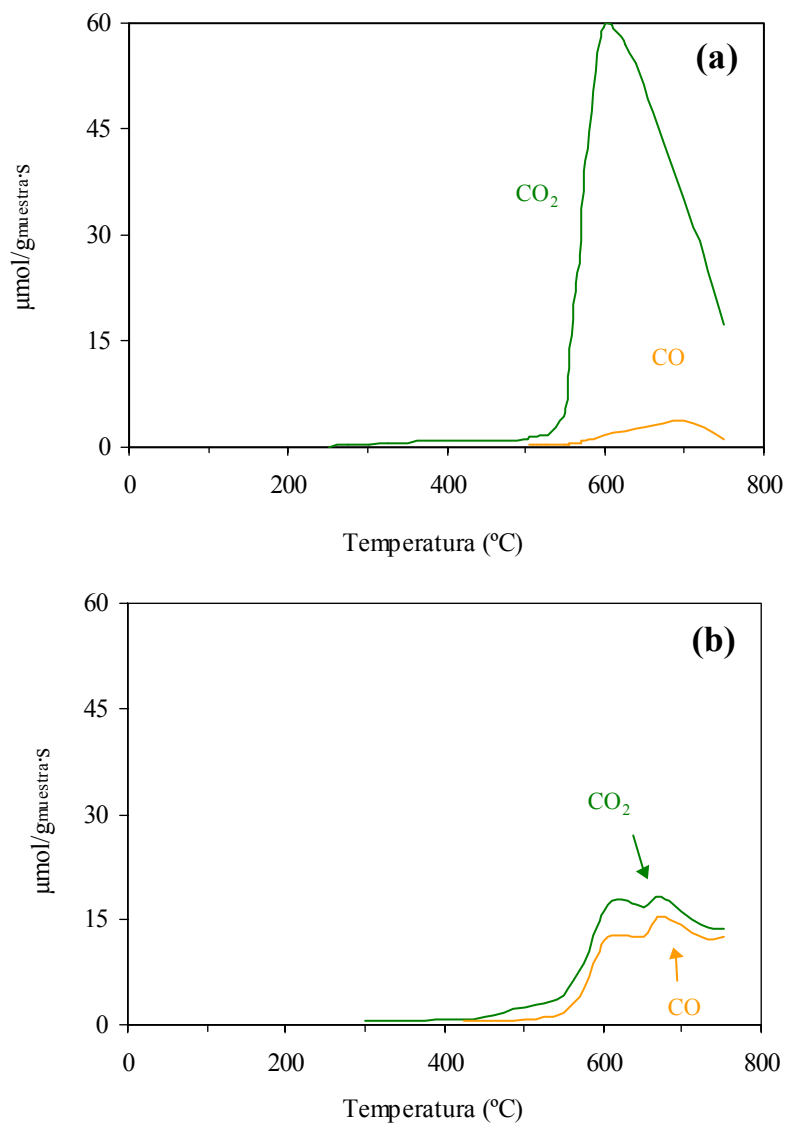
contiene catalizador (Figura 5.1a), la máxima reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzada es mayor que en el caso del pirolizado (Figura 5.1b). Por el contrario, el consumo de oxígeno comienza a temperaturas considerablemente inferiores en el caso del pirolizado A3-700 (400°C) que en el de la muestra con catalizador A3-16,8-AH-700 (475°C). Es decir, la presencia de potasio adelanta la temperatura de inicio de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón pero inhibe la reacción  $\text{O}_2$ -carbón, lo que origina una *ventana de reactividad* en la que hay reducción de  $\text{NO}_x$  sin consumo significativo de  $\text{O}_2$ . El pirolizado, por el contrario, presenta perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  similares, sin apreciarse la existencia de dicha ventana de reactividad.

La zona marcada en gris en la Figura 1a indica el intervalo de temperaturas en el que el porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  es mayor que la reducción de  $\text{O}_2$ . Dicho intervalo comienza a 325°C con el inicio de la reducción de  $\text{NO}_x$  y termina a 550°C, temperatura a la cual los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  alcanzan un punto de intersección caracterizado por un mismo nivel de reducción de ambas especies oxidantes. Es importante resaltar que dicho intervalo se encuentra dentro del sugerido como óptimo (350-450°C) para la aplicación práctica de este proceso de purificación de gases [10,11].

Hay que tener en cuenta que el carbón es menos reactivo frente a NO que frente a  $\text{O}_2$  [2,12-15], por lo que la principal implicación de estos resultados es que el potasio ejerce un efecto selectivo hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  frente a la combustión con  $\text{O}_2$ , en concordancia con resultados anteriores [4,6,7].

Por último hay que mencionar que, tal y como se observa en la Figura 5.1a, la muestra que contiene potasio presenta un pequeño nivel de reducción de  $\text{NO}_x$  entre 100 y 240°C atribuible a la quimisorción disociativa de NO, tal y como han apuntado M.J. Illán y col. [16,17].

El análisis de los productos oxigenados de reacción, CO y CO<sub>2</sub>, durante las RTPs, completa la información aportada por las curvas de reducción. En la Figura 5.2a y 5.2b se presentan los perfiles de evolución de estos gases en los ensayos realizados con la muestra A3-16,8-AH-700 y con el pirolizado A3-700 respectivamente.



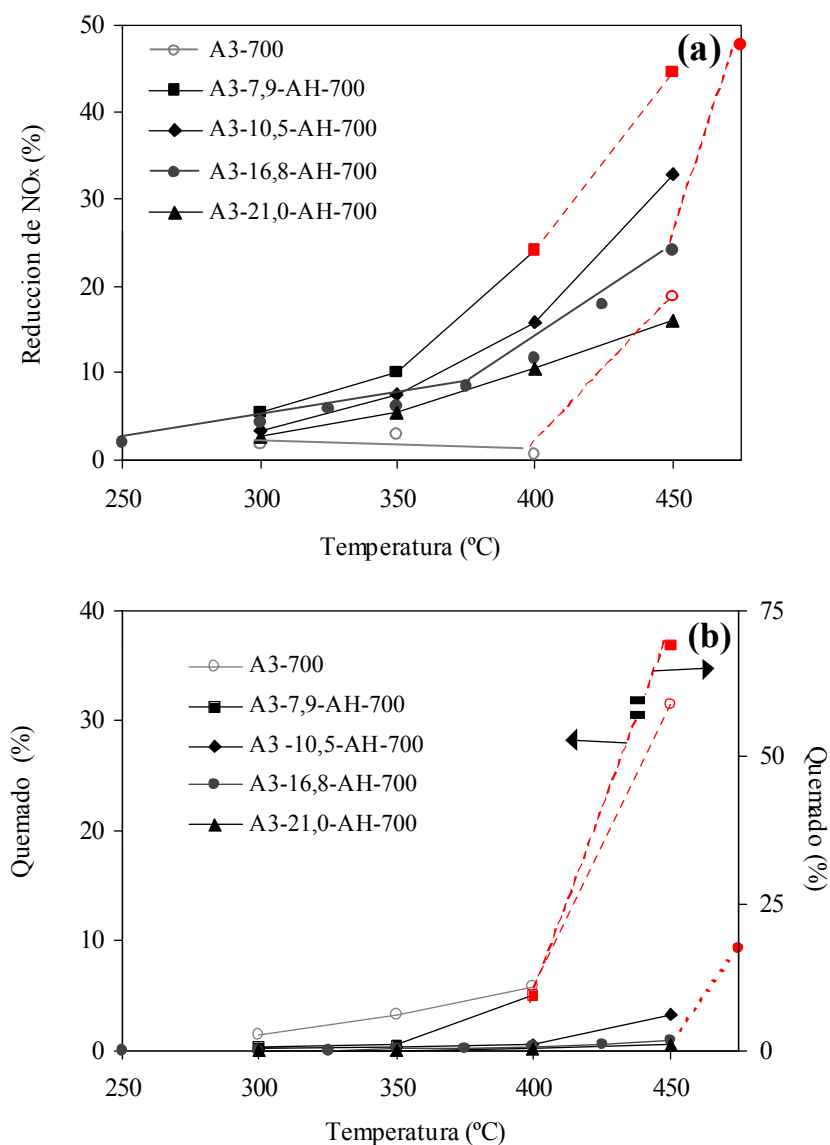
**Figura 5.2.** Evolución de CO y CO<sub>2</sub> durante las RTPs realizadas con las muestras (a) A3-16,8-AH-700 y (b) A3-700.

Ambas figuras difieren significativamente en la relación CO/CO<sub>2</sub> de productos emitidos. El pirolizado A3-700 presenta perfiles paralelos y similares de ambos gases, mientras que la muestra A3-16,8-AH-700 presenta una emisión mucho mayor de CO<sub>2</sub> que de CO, incluso superior en determinados momentos a la esperada estequiométricamente según las reducciones de NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub>. Hay que señalar que los balances de oxígeno de estos ensayos (no mostrados), ponen de manifiesto que existe acumulación de oxígeno en las dos muestras hasta 600°C, siendo la estimación de dicha cantidad acumulada similar en ambos ensayos (4087 μmol O/g<sub>muestra</sub> para A3-700 y 4188 μmoles O/g<sub>muestra</sub> para A3-16,8-AH-700).

Es importante destacar que en el caso de la muestra con potasio no se observan emisiones de CO significativas dentro de la *ventana de reactividad*. Este efecto selectivo hacia la formación de CO<sub>2</sub> originado por el potasio también fue observado por A. García García y col. [6] en condiciones isoterma a 300 y 350 °C, y concuerda con la hipótesis de que el CO se genera en carbonos situados en los límites de los planos gráficos y el de CO<sub>2</sub> en sitios inorgánicos [18,19].

### 3.3. Reacciones Isotermas de dos horas.

Para profundizar en el análisis de la influencia que ejercen tanto la temperatura de reacción como la presencia de potasio sobre la reducción de NO<sub>x</sub> con carbón en corrientes gaseosas ricas en oxígeno, se han llevado a cabo RI<sub>2h</sub> a diferentes temperaturas con las cuatro muestras “pelletizadas” y con el pirolizado. Dichas temperaturas se encuentran mayoritariamente dentro de la *ventana de reactividad* mostrada por la muestra A3-16,8-AH-700 en la RTP previa. En la Figura 5.3a se muestran los porcentajes de reducción de NO<sub>x</sub> alcanzados tras dos horas de reacción entre 250 y 475°C y en la Figura 5.3b los correspondientes porcentajes de quemado estimados a partir de esos mismos experimentos.



**Figura 5.3.**  $RI_{2h}$  a diferentes temperaturas (a) Reducción de  $NO_x$  a las dos horas y (b) Quemado tras dos horas.

Independientemente de la temperatura de reacción, las muestras que contienen catalizador alcanzan mayores reducciones de  $NO_x$  que el pirolizado A3-700 y, sin embargo, los quemados observados son menores. Las únicas excepciones las presentan la muestra que contiene el mayor porcentaje de potasio, cuya reducción de  $NO_x$  a 450°C es



tan baja que es incluso inferior a la del pirolizado, y los pellets con el menor porcentaje de catalizador (A3-7,9-AH-700), cuyo quemado a 450°C es mayor al del pirolizado. Estas excepciones serán discutidas más adelante.

Según estos resultados, la secuencia general de reactividad es:

$$A3-7,9-AH-700 > A3-10,5-AH-700 > A3-16,8-AH-700 > A3-21,0-AH-700 > A3-700$$

Dicha secuencia está en concordancia con los resultados obtenidos por A. García García y col. [6] a 300 y 350°C para muestras con porcentajes de potasio entre 4,7 y 14,7%.

Los resultados mostrados en la Figura 5.3, además, evidencian que las diferencias de reactividad entre las cuatro muestras con potasio estudiadas, originadas por las distintas cantidades de catalizador que contienen, se acentúan con el aumento de la temperatura. Esto se deduce principalmente de la Figura 5.3a, donde se observa que las líneas de las cuatro muestras con catalizador se separan progresivamente al aumentar la temperatura. Por lo tanto, el efecto del potasio es más importante conforme aumenta la temperatura de reacción.

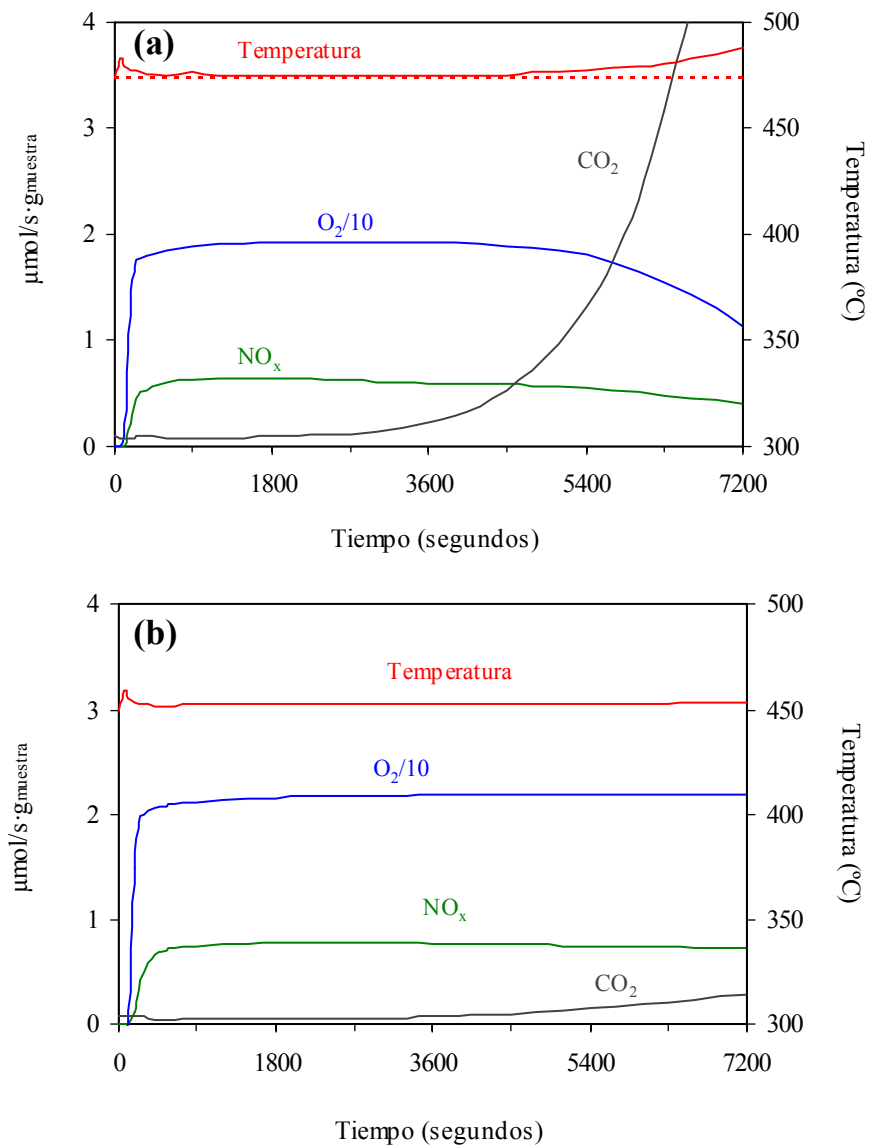
En referencia a las diferentes pendientes que se observan en la Figura 5.3, es interesante comparar el comportamiento de la muestra A3-16,8-AH-700 con la del pirolizado A3-700. En el caso de la muestra A3-16,8-AH-700 se pueden distinguir tres intervalos de temperatura, que aparecen descritos a continuación:

- T < 375°C: La reducción de NO<sub>x</sub> aumenta moderadamente con la temperatura, pero no se observa emisión de CO<sub>2</sub>, de ahí que los porcentajes de quemado sean prácticamente nulos. Esto indica que la reacción transcurre en condiciones de subgasificación.

- $375 < T < 450^{\circ}\text{C}$ : La influencia de la temperatura en la reducción de  $\text{NO}_x$  es mucho mayor que en el intervalo anterior, lo que se deduce de la mayor pendiente observada en la Figura 5.3a. La emisión de  $\text{CO}_2$  comienza a ser apreciable, por lo que se alcanzan ciertos grados de quemado tras las dos horas de reacción. Éstos, sin embargo, son extremadamente pequeños aunque no nulos.
- $T > 450^{\circ}\text{C}$ : El quemado aumenta considerablemente debido, mayoritariamente, a la combustión con oxígeno.

En el caso del pirolizado, sin embargo, sólo pueden distinguirse dos regiones: Entre 300 y 400 °C, la reducción de  $\text{NO}_x$  es prácticamente nula, mientras que, a 450°C, la muestra es consumida principalmente por combustión con oxígeno, tal y como se deduce del importante grado de quemado alcanzado (30% tras dos horas de reacción).

La razón por la que el quemado de la muestra A3-16,8-AH-700 es tan elevado a 475°C parece estar relacionado con el aumento incontrolado de la temperatura observado en este ensayo. Este fenómeno se aprecia claramente al comparar la Figura 5.4a, donde se han representado los caudales molares de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ , CO y  $\text{CO}_2$  así como la temperatura durante este experimento, con la Figura 5.4b, correspondiente a la reacción llevada a cabo con esta misma muestra a 450°C.



**Figura 5.4.** Caudales molares de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y temperatura durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  realizadas con los pellets A3-16,8-AH-700 a (a)  $475^{\circ}\text{C}$  y (b)  $450^{\circ}\text{C}$ .

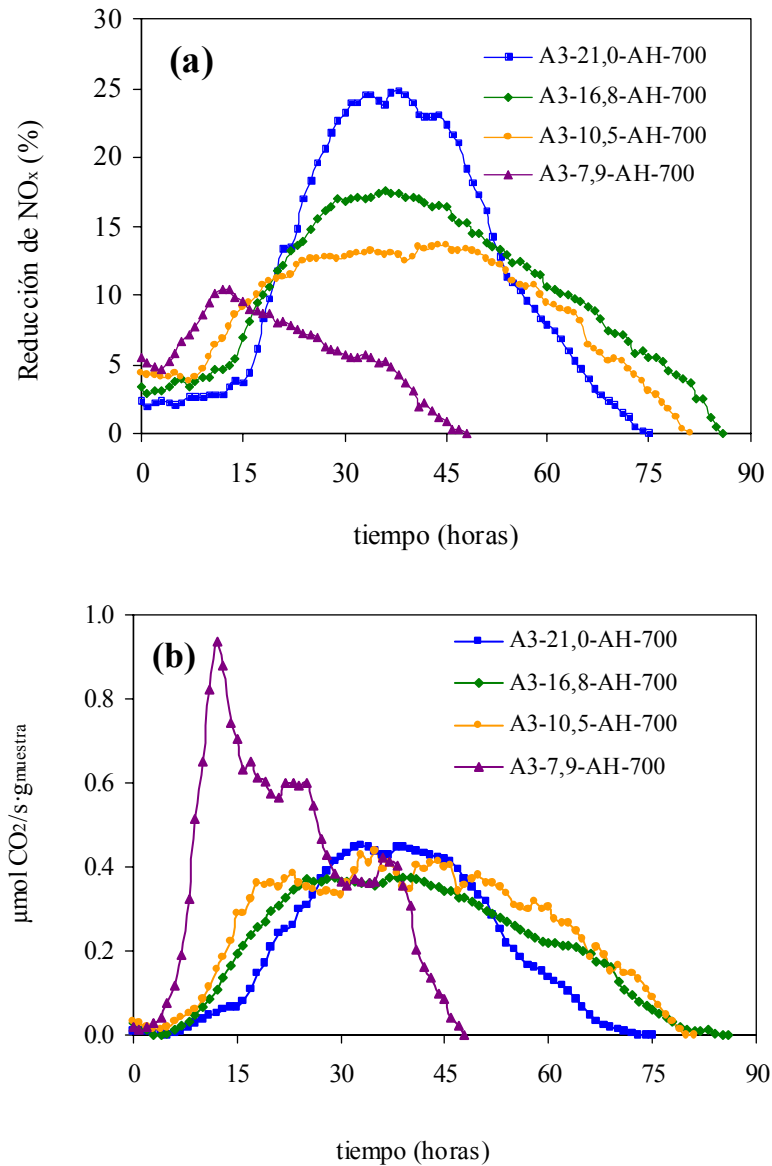
A  $475^{\circ}\text{C}$ , al contrario de lo que ocurre a  $450^{\circ}\text{C}$  y temperaturas inferiores, la exotermicidad de la reacción  $\text{O}_2$ -carbón origina un aumento incontrolado de la

temperatura. En el ensayo realizado a 450°C con el pirolizado A3-700 y en los realizados a 400 y 450 °C con la muestra A3-7,9-AH-700 se observa un comportamiento similar. Esto parece indicar que cada muestra, en función del porcentaje de potasio que contiene, tiene una temperatura máxima que no debe superarse para evitar el consumo masivo de carbón por combustión con oxígeno y el consiguiente aumento de la temperatura debido a la exotermicidad de dicha reacción. Estas temperatura son, por ejemplo, 400°C para A3-7,9-AH-700 y 450°C para A3-16,8-AH-700. En la Figura 5.3, los resultados de estos experimentos que transcurren en régimen no isotermos se han representado con símbolos rojos.

### 3.4 Reacciones Isotermas de larga duración.

Para profundizar en el efecto que ejercen el potasio y la temperatura sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón se han llevado a cabo Reacciones Isotermas de larga duración a diferentes temperaturas con los distintos pellets y con el pirolizado sin catalizador.

En la Figura 5.5 se compara el perfil de reducción de  $\text{NO}_x$  durante  $\text{RI}_{1d}$  realizadas a 350°C con cada una de las muestras que contienen potasio así como el caudal molar de  $\text{CO}_2$  durante estos mismos experimentos. Es importante destacar que en ningún caso se observan emisiones significativas de CO y que la temperatura permanece estable a 350°C en todos los ensayos durante todo el tiempo que se prolongan los mismos. Además, en concordancia con lo observado en las  $\text{RI}_{2h}$ , el pirolizado A3-700 presenta una reactividad prácticamente nula a 350°C con la mezcla gaseosa empleada en este estudio, por lo que no se ha incluido esta muestra en las Figuras 5.5a y 5.5b.



**Figura 5.5.** Reacciones Isotermas de larga duración a 350°C. (a) porcentaje de reducción de NO<sub>x</sub> y (b) evolución de CO<sub>2</sub>.

Al margen de las claras diferencias en el comportamiento de las cuatro muestras en estos ensayos, las curvas presentan similitudes que hay que resaltar. En general, en todos los casos pueden distinguirse cuatro etapas:

- *Etapa de inducción*: en esta primera etapa, la reducción de  $\text{NO}_x$  presenta un nivel constante que disminuye al aumentar el porcentaje de catalizador, en concordancia con lo observado en las  $\text{RI}_{2h}$ . Del mismo modo, la duración de esta etapa es dependiente de la cantidad de catalizador que contienen los pellets. Resulta significativo que durante gran parte de esta etapa no hay evolución de  $\text{CO}_2$  apreciable, lo que significa que la reacción transcurre en condiciones de subgasificación, de ahí que a este periodo se le haya dado el nombre de *etapa de inducción*. El tiempo que transcurre hasta que comienza la evolución de  $\text{CO}_2$  también depende del porcentaje de catalizador. Todas estas observaciones se pueden justificar por dos hechos: (i) el potasio en elevados porcentajes previene el ataque del NO al carbón, tal y como han apuntado F.Kapteijn y col. [20] y (ii) al aumentar la cantidad de potasio disminuye la de carbono superficial, tal y como se recoge en la Tabla 5.1.
  
- *Etapa de aumento de la actividad*: en este segundo periodo, la reducción de  $\text{NO}_x$  aumenta progresivamente hasta alcanzar un nivel máximo y constante que es diferente para cada muestra. La duración y la pendiente de la curva de reducción de  $\text{NO}_x$  en esta etapa aumenta con el porcentaje de catalizador. Respecto a la evolución de  $\text{CO}_2$ , las curvas correspondientes (Figura 5.5b) aumentan progresivamente hasta alcanzar un valor máximo y equivalente en todos los casos excepto en la muestra A3-7,9-AH-700. Este aspecto será discutido más adelante.
  
- *Etapa de actividad constante*: en esta etapa se mantiene un nivel máximo de reducción de  $\text{NO}_x$  durante un cierto periodo de tiempo. Este máximo valor aumenta con el porcentaje de catalizador, al contrario que la duración de la etapa, que disminuye al aumentar la cantidad de potasio. De nuevo, la muestra

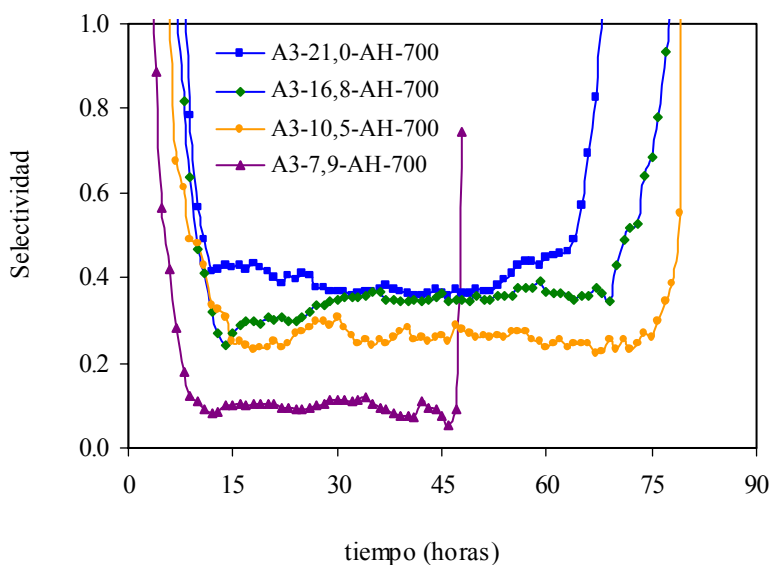
con el menor porcentaje de metal es una excepción debido a la corta duración del periodo de máxima reducción de  $\text{NO}_x$ .

- *Etapa de disminución de la actividad:* en este cuarto periodo la actividad disminuye progresivamente hasta niveles de reducción de  $\text{NO}_x$  y evolución de  $\text{CO}_2$  próximos a cero, como consecuencia del consumo de la muestra.

Resulta interesante que, independientemente del nivel de  $\text{NO}_x$  alcanzado en la segunda y tercera etapa, la máxima evolución de  $\text{CO}_2$  es aproximadamente constante (a excepción de la muestra A3-7,9-AH-700), dato relacionado con la máxima velocidad de gasificación alcanzada en estas condiciones. Esto sugiere que la etapa limitante de la velocidad, una vez superada la etapa de subgasificación, parece ser la descomposición de los grupos oxigenados superficiales, considerando que la reacción transcurre del siguiente modo: disociación de las moléculas reactivas en la superficie del catalizador, transferencia del oxígeno desde el catalizador hasta los sitios activos de la superficie del carbón y desorción de grupos superficiales como  $\text{CO}_2$  mayoritariamente [21].

La razón por la cual la muestra A3-7,9-AH-700 presenta un comportamiento diferente puede estar relacionada con dos fenómenos: (i) que es la muestra que contiene el menor porcentaje de catalizador y (ii) es la única muestra que ha sido preparada sin adición de KOH. En este sentido, se puede sugerir que la reacción de gasificación global, en el caso de la muestra A3-7,9-AH-700, tiene una contribución importante de otra vía de reacción, probablemente el ataque directo del  $\text{O}_2$  a sitios activos del carbón creados durante la reacción. Hay dos hechos que apoyan esta hipótesis: (1) no se observa una reducción de  $\text{NO}_x$  importante durante el periodo de elevada evolución de  $\text{CO}_2$  y (2) la evolución de  $\text{CO}_2$  ocurre muy rápidamente y alcanza valores mucho mayores a los observados en las reacciones llevadas a cabo con las otras tres muestras.

En este contexto, es interesante analizar como evoluciona la *selectividad* durante los experimentos, pues este parámetro resulta indicativo de la extensión de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón respecto a la combustión  $\text{O}_2$ -carbón. Dicho parámetro, además, es sumamente importante de cara a la aplicación práctica de este procedimiento de eliminación de  $\text{NO}_x$ . En la Figura 5.6 se muestra la evolución de la selectividad en cada uno de los cuatro ensayos en función del tiempo de reacción.



**Figura 5.6.** Evolución de la selectividad durante las  $\text{RI}_{\text{d}}$ .

En concordancia con las observaciones anteriores, la selectividad aumenta con el porcentaje de catalizador, apreciándose una disminución cuantitativamente mayor en la muestra con el menor contenido de potasio, coherente con la hipótesis de la notable contribución del ataque directo del oxígeno en este experimento. Es interesante resaltar que, en todos los casos, la selectividad se mantiene constante durante la mayor parte de la vida de las muestras, a excepción del comienzo y final de los ensayos, donde parece haber acumulación de oxígeno en las mismas.



En la Tabla 5.3 se presenta la selectividad media deducida de cada uno de los experimentos, la máxima reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzada en la etapa de actividad constante y los gramos totales de  $\text{NO}_x$  reducidos expresados por unidad de masa de muestra (total y libre de cenizas).

**Tabla 5.3.** Resultados obtenidos a partir de las Reacciones Isotermas de larga duración a 350°C.

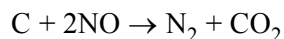
Muestra	Reducción $\text{NO}_x$ Máxima (%)	$S_{\text{media}}$	$\text{g}_{\text{NO}_x} / \text{g}_{\text{muestra}}$	$\text{g}_{\text{NO}_x} / \text{g}_{\text{muestra libre cenizas}}$
A3-700 <sup>a</sup>	-	-	-	-
A3-7,9-AH-700	10	0,12	0,5	0,7
A3-10,5-AH-700	14	0,49	1,9	2,4
A3-16,8-AH-700	18	0,58	2,0	2,9
A3-21,0-AH-700	25	0,63	1,8	3,1

<sup>a</sup> La reactividad del pirolizado en estas condiciones es despreciable.

El efecto catalítico del potasio se pone de manifiesto no sólo en el aumento de la selectividad, sino también en el incremento del nivel máximo de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzado durante la etapa de actividad constante con el aumento del porcentaje de metal. Este aumento del máximo porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzado, contrario a la tendencia observada en las reacciones isotermas de dos horas, evidencia la importancia de completar la información aportada por dichas  $\text{RI}_{2\text{h}}$  con ensayos en los que las muestras se consuman por completo.

En referencia a las cantidades totales de  $\text{NO}_x$  reducidas se observa que dichas cantidades, expresadas en base a la masa de muestra libre de cenizas, aumentan con el porcentaje de catalizador. Esto resulta coherente con el aumento de la selectividad, indicando que cuanto más potasio contienen los pellets mayor es el aprovechamiento del

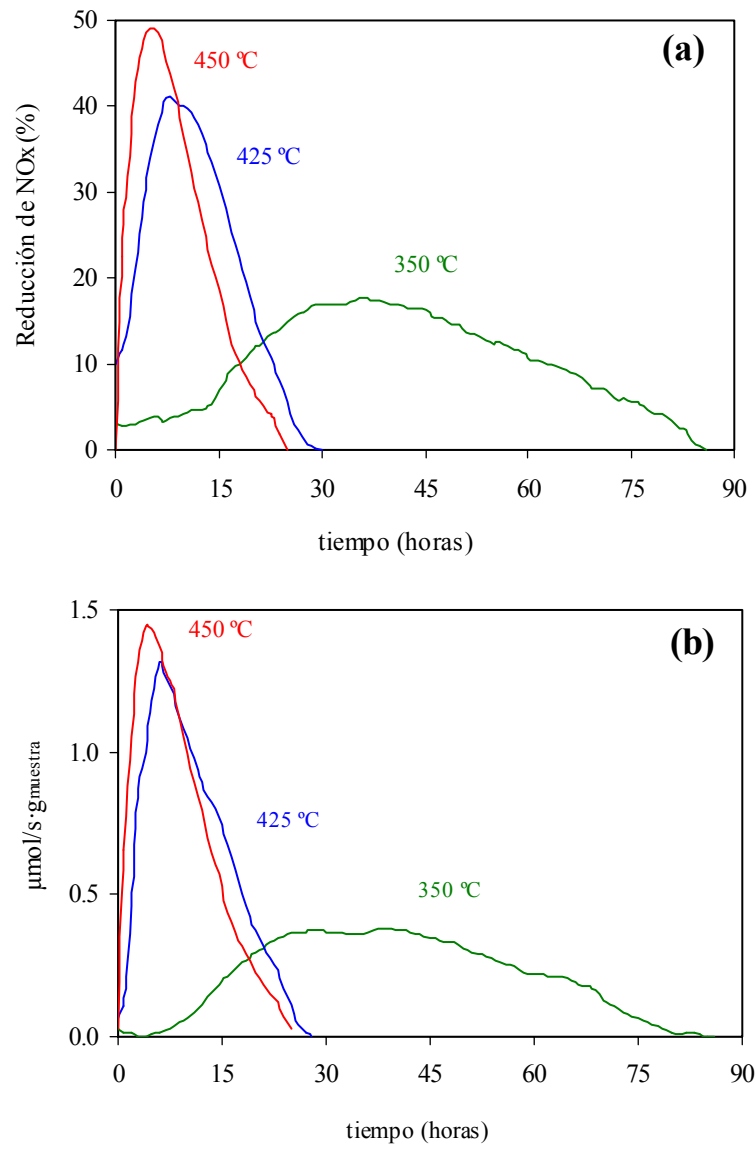
carbón existente en las distintas muestras para la reducción de  $\text{NO}_x$  o, lo que es lo mismo, menor el consumo por combustión. Estas cantidades, que alcanzan un valor máximo de  $3,1 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra libre de cenizas}}$  en el caso de la muestra más selectiva, son sumamente interesantes considerando que, según la estequiometría de la reacción



la cantidad máxima que se puede reducir son 5 gramos de NO por cada gramo de carbón (libre de cualquier tipo de heteroátomo).

De cara a la aplicación práctica, sin embargo, resulta más interesante analizar las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas expresadas por unidad de masa de muestra total. Según los resultados de la Tabla 5.3, dichas cantidades alcanzan un máximo de  $2 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  para la muestra A3-16,8-AH-700. Esto resulta razonable considerando que el aumento de la cantidad de potasio implica la disminución de la de carbón, es decir, aunque el aumento del porcentaje de potasio induzca un mejor aprovechamiento del carbón, llega un momento que dicha mejora no compensa, debido a que la cantidad de carbón se ha visto tan mermada que la muestra, desde un punto de vista global, es capaz de reducir menos  $\text{NO}_x$ . La cantidad óptima de catalizador, por lo tanto, en estas condiciones de reacción, está en torno al 16,8 % en peso.

Para analizar la influencia de la temperatura de reacción sobre el comportamiento de esta muestra con el porcentaje óptimo de potasio, se han llevado a cabo nuevas  $\text{RI}_d$  a 425 y 450 °C. Las curvas de reducción de  $\text{NO}_x$  en estos experimentos y los caudales molares de  $\text{CO}_2$  se muestran en la Figura 5.7. Es importante señalar que a estas temperaturas más altas, la emisión de CO tampoco es significativa en relación a la de  $\text{CO}_2$ . Con fines comparativos, se han vuelto a representar los perfiles correspondientes al ensayo llevado a cabo a 350°C con esta muestra.



**Figura 5.7.** Reacciones Isotermas de larga duración a diferentes temperaturas con la muestra A3-16,8-AH-700. (a) Reducción de NO<sub>x</sub> y (b) caudal molar de CO<sub>2</sub>.

Tal y como era de esperar, la reactividad de la muestra hacia  $\text{NO}_x$  es mayor al aumentar la temperatura, lo que se pone de manifiesto en la disminución del tiempo necesario para alcanzar la máxima conversión de  $\text{NO}_x$ . Esto repercute en la disminución del tiempo de vida de la muestra, que desciende de 88 horas a 350°C a 27 y 25 horas a 425 y 450°C respectivamente. Por el contrario, los máximos porcentajes de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzados aumentan con la temperatura, en concordancia con lo observado en las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ . Resulta significativa la desaparición de la etapa de inducción a 425 y 450°C, lo que indica que la desorción de los grupos oxigenados superficiales ocurre desde los primeros instantes de reacción. Estos experimentos revelan que el aumento de la temperatura origina un aumento de la reactividad general de la muestra.

En la Tabla 5.4 se resumen la reducción de  $\text{NO}_x$  máxima (%), la selectividad media y las cantidades totales de  $\text{NO}_x$  reducidas en estos experimentos expresadas por unidad de masa de muestra total y libre de cenizas. Con fines comparativos también se han incluidos los resultados obtenidos con el pirolizado A3-700 en un ensayo similar realizado a 450°C, temperatura a la que previamente, en las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ , ha presentado una reactividad apreciable.

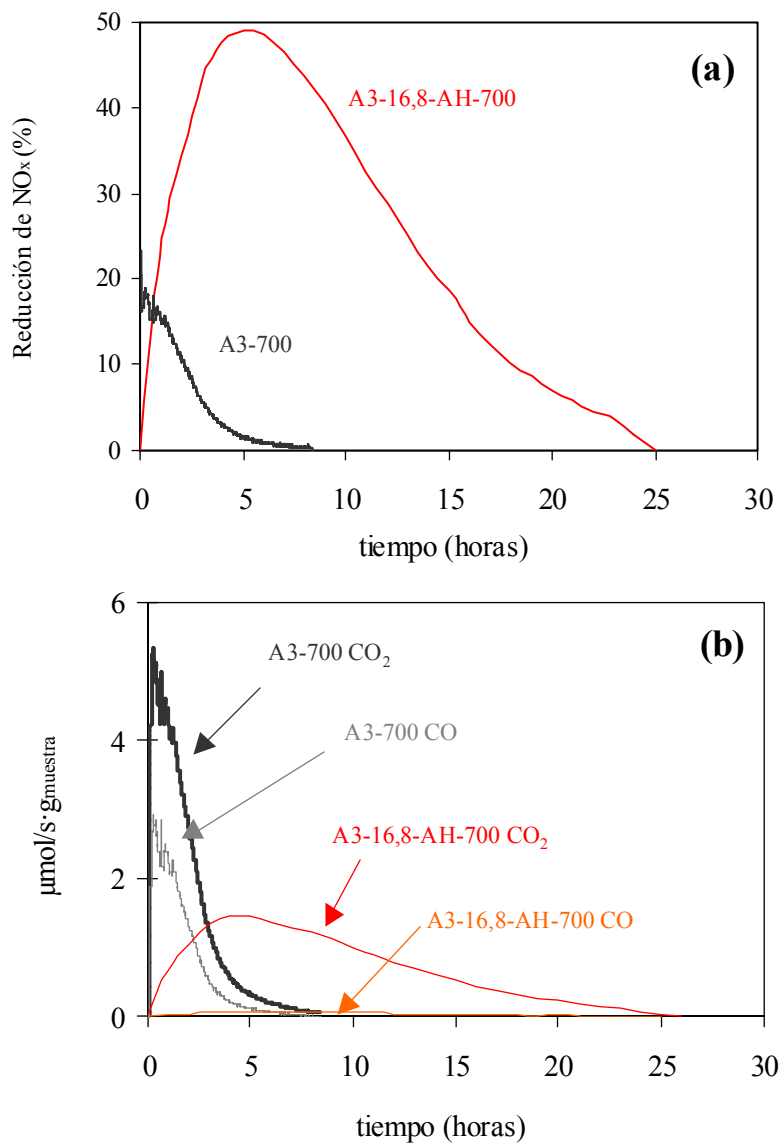
**Tabla 5.4.** Reacciones Isotermas de larga duración a diferentes temperaturas.

muestra	T(°C)	Red. $\text{NO}_x$ máx. (%)	$S_{\text{media}}$	$g_{\text{NO}_x}/g_{\text{muestra}}$	$g_{\text{NO}_x}/g_{\text{muestra libre cenizas}}$
A3-700	450	19	0,03	0,1	0,1
	350	18	0,58	2,0	2,9
A3-16,8-AH-700	425	41	0,36	1,3	1,9
	450	48	0,31	1,2	1,8

Las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas por los pellets A3-16,8-AH-700 oscilan entre 2,0  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a 350°C y 1,2 a  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a 450°C, de acuerdo con la disminución de la selectividad media de 0,58 a 0,31 a 350 y 450°C respectivamente. Esto indica que al aumentar la temperatura se ve favorecida en mayor grado la combustión con  $\text{O}_2$  que la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón.

Comparando el comportamiento del pirolizado con el de estos pellets a 450°C, se observa que la cantidad total de  $\text{NO}_x$  reducida por el pirolizado (0,1  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ ) y la correspondiente selectividad media (0,03) presentan valores muy inferiores a los alcanzados por la muestra con catalizador (1,2  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  y 0,31 respectivamente). Tal y como se apuntó previamente, esto resulta indicativo de que el pirolizado reacciona mayoritariamente con  $\text{O}_2$ , mientras que la presencia de potasio origina un aumento de la selectividad hacia la reducción de  $\text{NO}_x$ .

Es interesante analizar los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y la evolución de CO y  $\text{CO}_2$  en estos ensayos realizados con el pirolizado A3-700 y con los pellets A3-16,8-AH-700 a 450 °C. Estas curvas se muestran en la Figura 5.8.



**Figura 5.8.** Reacciones Isotermas de larga duración 450°C. (a) Reducción de NO<sub>x</sub> y (b) Caudal molar de CO y CO<sub>2</sub>.

Tal y como se observa en la Figura, el pirolizado presenta un comportamiento diferente al de las muestras con potasio, sin que puedan distinguirse las etapas

previamente descritas en los ensayos realizados con los pellets. En este caso, la máxima reducción de  $\text{NO}_x$  se alcanza al comienzo de la reacción, disminuyendo progresivamente hasta cero. Otra importante diferencia es la notable emisión de CO que presenta el pirolizado, alcanzando una relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  de 0,48, muy superior a la de la muestra con potasio (0,03).

#### 4.- CONCLUSIONES.

A partir de este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- (i) Las muestras con elevados porcentajes de potasio presentan, en contraposición al pirolizado sin metal, una *ventana de reactividad* a temperaturas moderadas donde hay reducción de  $\text{NO}_x$  sin que se observe consumo apreciable de  $\text{O}_2$ , tal y como se deduce de los experimentos de RTP.
- (ii) Como tendencia general, las muestras que contienen potasio alcanzan mayores reducciones de  $\text{NO}_x$  en  $\text{RI}_{2h}$  que el correspondiente pirolizado, a pesar de que los quemados estimados son menores.
- (iii) Las diferencias de reactividad de las muestras observadas en  $\text{RI}_{2h}$  originadas por los distintos porcentajes de catalizador son más importantes con el aumento de la temperatura.
- (iv) Cada muestra, según el porcentaje de potasio que contiene, se caracteriza por una máxima temperatura en la que la reacción transcurre en modo isoterma, sin que se observe aumento de la temperatura debido a la exotermicidad de la reacción de combustión.

- (v) Las  $RI_{id}$  llevadas a cabo a diferentes temperaturas permiten concluir que la reactividad aumenta con la temperatura mientras que la selectividad media disminuye. A una temperatura dada, las cantidades totales de  $NO_x$  reducidas, expresadas por unidad de muestra libre de cenizas, aumentan con el porcentaje de catalizador, debido al aumento de la selectividad originado por el potasio.
- (vi) Desde el punto de vista de la cantidad de  $NO_x$  reducida por unidad de masa de muestra, se ha encontrado un porcentaje óptimo de catalizador del 16,8%, que permite reducir  $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a  $350^\circ\text{C}$ .

## 5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [2] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [3] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *App. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [4] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *SECAT'97*, 141, Jaca (1997).
- [5] A. García García, J.A. Caballero Suárez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *SECAT'99* p.147, San Fernando, Cádiz (1999).
- [6] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [7] A. Bueno López, A. García García, C. Salinas Martínez de Lecea, C. McRae, C.E. Snape. *Energy Fuels* **16**, 4 (2002).
- [8] *Capítulo 4* de esta Memoria de Tesis.
- [9] M.J. Illán Gómez, A. García García, C. Salinas Martínez de Lecea y A.Linares Solano. *Energy Fuels* **10**, 1108 (1996).



- [10] R.T. Yang y N. Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 825 (1994).
- [11] A.Hjalmarsson. *NO<sub>x</sub> control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [12] Y.H. Song *Tesis Doctoral*. Massachusetts Institute of Technology, 1978.
- [13] T. Furusawa, D. Kunii, A. Ogurna y N. Yamada. *Int. Chem. Eng.* **20**, 239 (1980).
- [14] H. Teng, E.M. Suuberg, J.M. Calo y P.J. Hall. *Proceedings of the 19<sup>th</sup> Carbon Conference*, 574. Pennstate (1989).
- [15] H. Teng, E.M. Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).
- [16] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [17] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).
- [18] Z. Du, A.F. Sarofim y J.P. Longwell. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*; Eds. J. Lahaye y P. Ehrburger, NATO ASI Series, 192. Cadarache, Francia (1991).
- [19] R. Phillips, F.J. Vastola y P.L. Walker Jr. *Carbon* **8**, 205 (1970).
- [20] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop y J.A. Moulijn. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> Carbon Conference*, 181c. San Diego, CA, (1985).
- [21] H. Teng, E. Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).

## **CAPÍTULO 6**

---

ANÁLISIS CINÉTICO DE LA REDUCCIÓN DE NO CON CARBÓN CATALIZADA POR POTASIO. INFLUENCIA DE LA  $P_{NO}$  Y DEL TIEMPO DE RESIDENCIA.

## 1.- INTRODUCCIÓN.

La reacción de NO con carbón tiene interés tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, teniendo en cuenta su posible utilización en la eliminación de óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas. Este doble interés ha motivado la realización de un gran número de estudios analizando diferentes aspectos de la reacción, como son la influencia del área superficial del carbón [1-7], la composición de la corriente gaseosa [8-12] o el efecto catalítico de diferentes metales [13-24] entre otras. Se han realizado, además, algunos estudios analizando aspectos relacionados con la cinética y los mecanismos de la reacción NO-carbón [11,25].

En general, en los estudios de tipo cinético y mecanístico, ya sean de ésta u otra reacción, existen dos métodos para el tratamiento de datos experimentales con objeto de determinar parámetros cinéticos, aportando así, información complementaria básica sobre la reacción estudiada [26]. Uno es asumir una serie de etapas elementales por las que presumiblemente transcurre la reacción, es decir, postular un mecanismo, y, a partir de dicha secuencia de etapas, desarrollar las ecuaciones de velocidad que describen la formación y/o desaparición de las distintas especies involucradas en el mecanismo postulado. En dichas ecuaciones aparecen una serie de parámetros, como por ejemplo las constantes de velocidad de las etapas elementales entre otros, que podrán ser optimizados con el fin de conseguir que las expresiones matemáticas se ajusten a las curvas obtenidas experimentalmente durante la monitorización del consumo de reactivos o la evolución de productos de la reacción química estudiada. Un buen ajuste será indicativo de que el mecanismo postulado es plausible. Este enfoque, que será seguido en el próximo capítulo de esta memoria (Capítulo 7), resulta interesante desde el punto de vista del conocimiento fundamental de un proceso químico.

Una segunda forma más sencilla de abordar el estudio cinético de una reacción química es suponer una ley de velocidad semi-empírica, tal y como se pretende hacer en este sexto capítulo. Al igual que en el caso anterior, optimizando los parámetros de dicha ecuación de velocidad (constante de velocidad y orden de reacción respecto a uno o más reactivos) se puede ajustar la expresión matemática postulada a los resultados obtenidos experimentalmente, siempre que la ley de velocidad supuesta sea representativa del proceso. Mediante este procedimiento se puede obtener información sobre la reacción global (constante de velocidad y orden u órdenes de reacción), generalmente de interés para el escalado de un proceso a nivel industrial. En referencia a la reacción NO-carbón, la mayor parte de autores han observado que ésta es de primer orden respecto a la presión parcial de NO, aunque también se han observado órdenes de reacción entre 0,42 y 0,73, especialmente a elevadas temperaturas (750-800°C) [26]. Sin embargo, los estudios referentes a la estimación de parámetros cinéticos de la reacción NO<sub>x</sub>-carbón catalizada son mucho menos numerosos [27], aunque resultarían fundamentales de cara a una posible aplicación práctica del carbón como agente reductor alternativo al amoníaco en los habituales sistemas SCR [28].

En este sentido, tal y como se ha puesto de manifiesto en los capítulos precedentes, así como en diferentes publicaciones relacionadas con el tema [29,30], las briquetas y los pellets de carbón y potasio conformados con ácido húmico estudiados en este trabajo presentan una buena selectividad hacia la reacción con los óxidos de nitrógeno respecto a la combustión con oxígeno, especialmente empleando altos porcentajes de potasio, resultando prometedores de cara a una posible utilización en corrientes gaseosas reales. Según esto, uno de los objetivos marcados para este sexto capítulo de la memoria es la determinación de la constante de velocidad y el orden de reacción respecto a la presión parcial de NO<sub>x</sub> de la reacción NO<sub>x</sub>-carbón catalizada por potasio, llevada a cabo en unas condiciones y con unos materiales que han demostrado resultar eficaces de cara a una posible aplicación práctica.

Otro aspecto sobre el que tampoco se dispone información, y que también resulta necesario analizar para poder llevar a cabo un futuro escalado del proceso estudiado en esta investigación, es la influencia de dos parámetros de operación que pueden ser decisivos: la presión parcial de  $NO_x$  y el tiempo de residencia de la corriente gaseosa en el lecho de reacción. Es interesante, desde un punto de vista práctico, conocer el efecto de ambos parámetros sobre la actividad de las muestras con vistas a conseguir altas conversiones de  $NO_x$  durante tiempos prolongados. Hay que tener en cuenta que no se tiene información sobre cuál es el máximo nivel de reducción de  $NO_x$  alcanzable con las muestras empleadas en este estudio y bajo qué condiciones de operación. Hasta el momento, la máxima reducción de  $NO_x$  alcanzada ha sido del 48%, conseguida empleando la muestra denominada A3-16,8-AH-700 a 450°C (ver capítulo 5 de la memoria). Es importante resaltar que, en centrales térmicas de obtención de energía por combustión de materiales de origen fósil, mediante *medidas primarias*, basadas en la optimización de las condiciones de operación del combustor, se consigue reducir las emisiones de  $NO_x$  hasta en un 60% [31,32], mientras que el empleo de *medidas secundarias*, basadas en el tratamiento de la corriente gaseosa generada tras la combustión, está permitiendo alcanzar reducciones del orden del 90% [29]. Según esto, para que el novedoso método de reducción de  $NO_x$  planteado en esta investigación sea competitivo, se deberían alcanzar estos niveles de eliminación de los gases emitidos.

Tal y como se ha discutido en el anterior capítulo de la memoria (Capítulo 5), el nivel de reducción de  $NO_x$  se puede incrementar, por ejemplo, aumentando la temperatura de reacción, aunque esto, desafortunadamente, disminuye la selectividad hacia la reducción de  $NO_x$  respecto a la combustión con oxígeno, por lo que la eficiencia del carbón es menor. El aumento de la temperatura, además, tiene un límite que varía según el porcentaje de catalizador empleado, superado el cual, la muestra se consume masivamente con oxígeno con el consiguiente aumento de la temperatura debido a la exotermicidad de esta reacción. También se puede aumentar la reducción incrementando

la cantidad de catalizador en los pellets, debido a que esto origina un mejor aprovechamiento del carbón al disminuir la combustión con  $O_2$ , es decir, a la mejora de la selectividad. Este aumento de la cantidad de catalizador en los pellets, sin embargo, también tiene un límite, puesto que la disminución de la cantidad de carbón asociada al aumento de la de potasio termina mermando las cantidades globales de  $NO_x$  eliminadas por escasez del agente reductor. Según lo expuesto, modificando las variables estudiadas hasta el momento, no es posible incrementar los niveles de reducción de  $NO_x$  hasta porcentajes satisfactorios sin que ello tenga algún tipo de repercusión negativa sobre el proceso.

Considerando estos antecedentes, los objetivos planteados para este sexto capítulo son:

- (i) Estudiar la influencia de la relación masa/flujo o, lo que es lo mismo, del tiempo de residencia del gas en el lecho sólido de muestra, sobre la reducción de  $NO_x$  con briquetas de carbón, potasio y ácido húmico, conjuntamente con la presión parcial de  $NO_x$ , evaluando la máxima reducción de  $NO_x$  que es posible alcanzar modificando este parámetro (la relación masa/flujo), y analizando cómo afecta dicha modificación a la selectividad del proceso.
- (ii) Determinar el orden de reacción respecto a la presión parcial de  $NO_x$  y la constante de velocidad de la reacción  $NO_x$ -carbón llevada a cabo con briquetas de carbón, potasio y ácido húmico a partir de los experimentos realizados.

## 2.- EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo este estudio se ha empleado la muestra previamente denominada A3-16,8-AH-700, puesto que es la que permitió reducir la máxima cantidad de  $NO_x$  en el estudio anterior en el que se optimizó el porcentaje de catalizador ( $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ , a  $350^\circ\text{C}$  [33,34]). En este caso la muestra se ha conformado en forma de briquetas. El método de preparación se describió detalladamente en el tercer capítulo de la memoria, sección 1.2, y en las Tablas 5.1 y 5.2 del quinto capítulo se incluyeron los resultados de su caracterización.

Se han llevado a cabo reacciones isoterma de dos horas de duración empleando el dispositivo experimental al que se ha denominado R-CG/AQ. Este dispositivo consta de un reactor de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 Serie II, equipado con un sistema de dos columnas (Porapak Q 80/100, para la separación de  $CO_2$  y  $N_2O$ , y Tamiz Molecular 13X, para  $O_2$ ,  $N_2$  y  $CO$ ) y a un analizador de quimiluminiscencia (Signal, modelo 4000VM) para  $NO$  y  $NO_2$ . Se ha empleado este dispositivo experimental, en vez del R-AG habitualmente utilizado en esta memoria, debido a que en el R-CG/AQ es posible emplear relaciones masa/flujo muy superiores, lo que permite estudiar cómo afecta dicha relación a la reacción  $NO_x$ -carbón en un intervalo más amplio. Con este mismo fin se han utilizado briquetas molturadas (con diámetros medios de partícula entre 0,2 y 1,2 mm) en vez de pellets, pues de este modo se consigue una mayor densidad de empaquetamiento del lecho de muestra ( $0,57 \text{ g/cm}^3$  con pellets y  $0,66 \text{ g/cm}^3$  con briquetas molturadas), permitiendo introducir una mayor cantidad de muestra en el cuerpo del reactor ( $V_{\text{reactor}} \approx 3 \text{ cm}^3$ ). El empleo del dispositivo denominado R-CG/AQ, además, permite monitorizar la posible evolución de  $N_2O$  y  $N_2$  como productos de reacción, aspecto que no ha sido posible analizar hasta el momento en el dispositivo R-AG. En la sección 3.2 se hará una comparación detallada de ambos

dispositivos experimentales así como del comportamiento de las briquetas molturadas respecto al de los pellets.

Todas las reacciones isoterma NO<sub>x</sub>-carbon, de dos horas de duración (RI<sub>2h</sub>), se han llevado a cabo a 450°C utilizando una mezcla de gases reactiva con NO<sub>x</sub>/5%O<sub>2</sub>/He (100 mL/min). Antes de introducir dicha mezcla de gases reactiva en el reactor, la muestra es calentada en atmósfera inerte de helio hasta la temperatura de reacción. Se han empleado tres mezclas de gases reactivas con diferentes presiones parciales de NO<sub>x</sub> (180, 780 y 2000 ppms) realizándose experimentos con diferentes masas de muestra, asociadas a diferentes tiempos de residencia, a cada una de las presiones parciales. En la Tabla 6.1 se resumen las diferentes masas de muestra empleadas así como el volumen de lecho y los tiempos de residencia estimados en cada caso:

**Tabla 6.1.** Masa y volumen de muestra y tiempo de residencia ( $\tau$ ) estimado para cada caso.

<b>Masa de muestra (g)</b>	<b>Volumen de lecho (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tiempo de residencia (<math>\tau</math>) (s)</b>
0,3	0,46	0,27
1,0	1,52	0,91
1,3	1,97	1,18
2,0	3,03	1,82

Se ha seleccionado la temperatura de 450°C para llevar a cabo los experimentos por dos motivos: a temperaturas inferiores se ha comprobado que, en los dispositivos experimentales disponibles, no es posible alcanzar un límite superior de reducción de NO<sub>x</sub> debido a la menor actividad de las muestras y a esta temperatura se minimiza la acumulación de oxígeno en las mismas. Hay que tener en cuenta que al estimar la selectividad tal y como fue definida en el tercer capítulo de la memoria, es decir, como

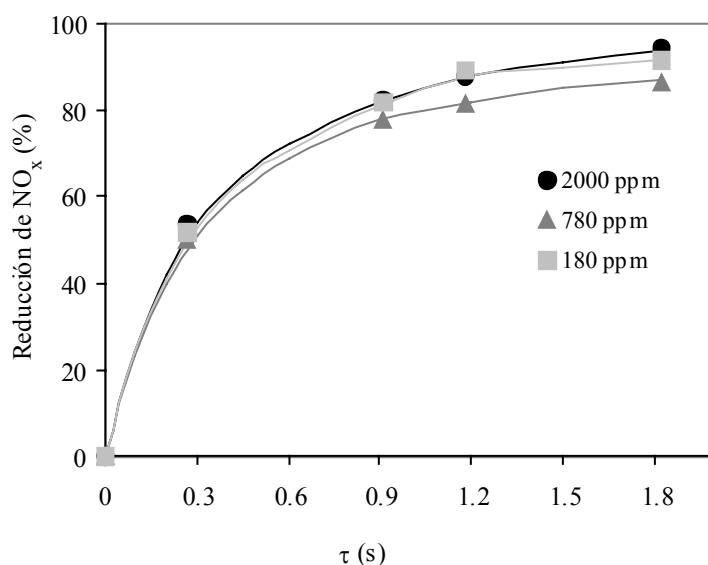


$(\mu\text{moles } NO_x)_{\text{reducidos}} / (2 \cdot \mu\text{moles } CO_2 + \mu\text{moles } CO)_{\text{emitidos}}$ , si la acumulación de oxígeno en las muestras es elevada se obtendrán valores anormalmente altos de este parámetro. También hay que recordar que en el estudio de la temperatura de reacción presentado en el quinto capítulo de la memoria, se demostró que no es conveniente superar los 450°C con esta muestra, debido a que a mayores temperaturas se produce un aumento incontrolado de la misma como consecuencia de la exotermicidad de la reacción de combustión con  $O_2$ .

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Efecto de la $P_{NO_x}$ y del tiempo de residencia. Estudio cinético.

En la Figura 6.1 se presentan los porcentajes de reducción de  $NO_x$  alcanzados tras dos horas de reacción isoterma a 450°C, en función del tiempo de residencia del gas en el lecho de muestra expresado en segundos. La masa de muestra empleada ha sido progresivamente incrementada hasta alcanzar un porcentaje de reducción de  $NO_x$  próximo al 100%. Tal y como se observa en la Figura 6.1, independientemente de la presión parcial inicial de  $NO_x$  introducida en el reactor, este valor se alcanza utilizando 2 gramos de muestra. En estas condiciones, el tiempo de residencia de los gases reactivos en el lecho de muestra es de 1,8 segundos.



**Figura 6.1.** Reducción de  $\text{NO}_x$  (%) tras dos horas de Reacción Isoterma a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en función del tiempo de residencia con diferentes presiones parciales iniciales de  $\text{NO}_x$ .

Tal y como se observa en la Figura, no existe una relación lineal entre la reducción de  $\text{NO}_x$  y el tiempo de residencia, obteniéndose una tendencia asintótica al 100% de reducción en todos los casos. Es importante destacar que, aparentemente, en las condiciones experimentales utilizadas en estos ensayos, las conversiones de  $\text{NO}_x$  son independientes de la presión parcial utilizada. Esto resulta sumamente interesante desde un punto de vista práctico, teniendo en cuenta que las corrientes de gases de post-combustión presentan concentraciones de  $\text{NO}_x$  muy bajas, incluso del orden de 180 ppm en determinados casos, siendo muy inferiores a los niveles de oxígeno en estas mismas corrientes (5-7 %) [35].

Para determinar la constante de velocidad y el orden de reacción del proceso de reducción de  $\text{NO}_x$  estudiado en este trabajo, en las condiciones de reacción en las que se han llevado a cabo estas  $\text{RI}_{2\text{h}}$ , resulta razonable pensar, *a priori*, que la velocidad de

reacción dependa de las presiones parciales de  $O_2$  y  $NO_x$  en la corriente gaseosa reactiva ( $P_{O_2}$  y  $P_{NO_x}$  respectivamente) y de la concentración de carbón (C). Según esto, la velocidad de reacción “r” se puede expresar como

$$r = k^* \cdot P_{NO_x}^n \cdot P_{O_2}^m \cdot C^l \quad (1)$$

donde “n”, “m” y “l” son los órdenes de reacción respecto a la presión parcial de  $NO_x$ ,  $O_2$  y a la concentración de carbón respectivamente y  $k^*$  es la constante de velocidad del proceso.

Esta expresión, sin embargo, se puede simplificar atendiendo a ciertas observaciones experimentales. A partir de las emisiones de  $CO_2$  monitorizadas durante los ensayos (no se observa emisión de CO significativa en ningún caso) se ha confirmado que las cantidades de carbón gasificadas durante las dos horas de experimento son muy pequeñas en todos los casos, por lo que “C” puede considerarse constante durante los experimentos. De hecho, los quemados estimados en estos doce ensayos varían entre 0,2 y 3,1% en peso de muestra total. Por otro lado, debido a la elevada concentración de  $O_2$  en la mezcla de gases reactiva y a la buena selectividad hacia la reducción de  $NO_x$  mostrada por esta muestra (aspecto que será discutido más adelante) la presión parcial de  $O_2$  se puede asumir constante durante las dos horas que duran los experimentos. Esto se corrobora al cuantificar las pequeñas cantidades de  $O_2$  consumidas durante los ensayos. Según esto, el producto “ $k^* \cdot P_{O_2}^m \cdot C^l$ ” se puede considerar constante y englobarse en un único parámetro al que se denominará “k”. La expresión (1), por lo tanto, puede reescribirse como:

$$r = k \cdot P_{NO_x}^n \quad (2)$$

En general, la expresión de la velocidad de reacción “r” en un sistema experimental como el empleado en este estudio, ya sea expresada en base al consumo de un determinado reactivo o formación de producto, puede definirse asumiendo dos modelos de reactor:

(i) *Reactor Continuo de Tanque Agitado (RCTA)*: Este modelo considera que la concentración de reactivos y productos en el interior del reactor es constante e igual a la concentración de salida del mismo en cada momento de la reacción.

(ii) *Reactor de Flujo en Pistón (RFP)*: Este modelo considera que la concentración de reactivos y productos en el interior del reactor presenta un perfil de concentraciones.

Cuando el tiempo de residencia de los gases en el interior del lecho sólido de muestra es pequeño, ambos modelos son semejantes. Sin embargo, cuando el tiempo de residencia es elevado, en un sistema experimental como el empleado en este estudio, resulta más apropiado asumir el modelo de *reactor de flujo en pistón*. En el siguiente capítulo de la memoria (Capítulo 7), se estudiará más detalladamente este aspecto.

Considerando que la presión parcial de  $\text{NO}_x$  en el interior del reactor disminuye progresivamente al avanzar los gases por el lecho sólido, es decir, asumiendo que el reactor se ajusta al modelo de *reactor de flujo en pistón*, y considerando una sección diferencial del mismo, la velocidad de desaparición de  $\text{NO}_x$ , equivalente a la velocidad de reacción “r”, se puede escribir como:

$$r = -\frac{dP_{\text{NO}_x}}{d\tau} \quad (3)$$

donde las unidades de dicha velocidad “r” son  $(\text{ppm NO}_x)_{\text{reducidos}}/\text{segundo}$ .

Igualando (2) y (3)

$$-\frac{dP_{NO_x}}{d\tau} = k \cdot P_{NO_x}^n \quad (4)$$

Integrando esta expresión empleando las siguientes condiciones de contorno:

$$P_{NO_x} = (P_{NO_x})_0 \text{ ppm} \quad \text{para} \quad \tau = 0 \text{ s} \quad \text{y}$$

$$P_{NO_x} = P_{NO_x} \text{ ppm} \quad \text{para} \quad \tau = \tau \text{ s}$$

se obtiene que:

$$P_{NO_x} = \left[ -\tau k(1-n) + P_{(NO_x)_0}^{(1-n)} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (5)$$

donde las siguientes variables vienen fijadas o son medidas experimentalmente:

- $(P_{NO_x})_0$ : presión parcial de  $NO_x$  en la mezcla de gases introducida en el reactor (ppm).
- $P_{NO_x}$ : presión parcial de  $NO_x$  en la corriente gaseosa que sale del reactor tras 2 horas de experimento (ppm).
- $\tau$ : tiempo de residencia de los gases en el lecho sólido (s).

mientras que:

- $k$ : constante de velocidad ( $s^{-1}$ ).
- $n$ : orden de reacción respecto a la presión parcial de  $NO_x$  (adimensional).

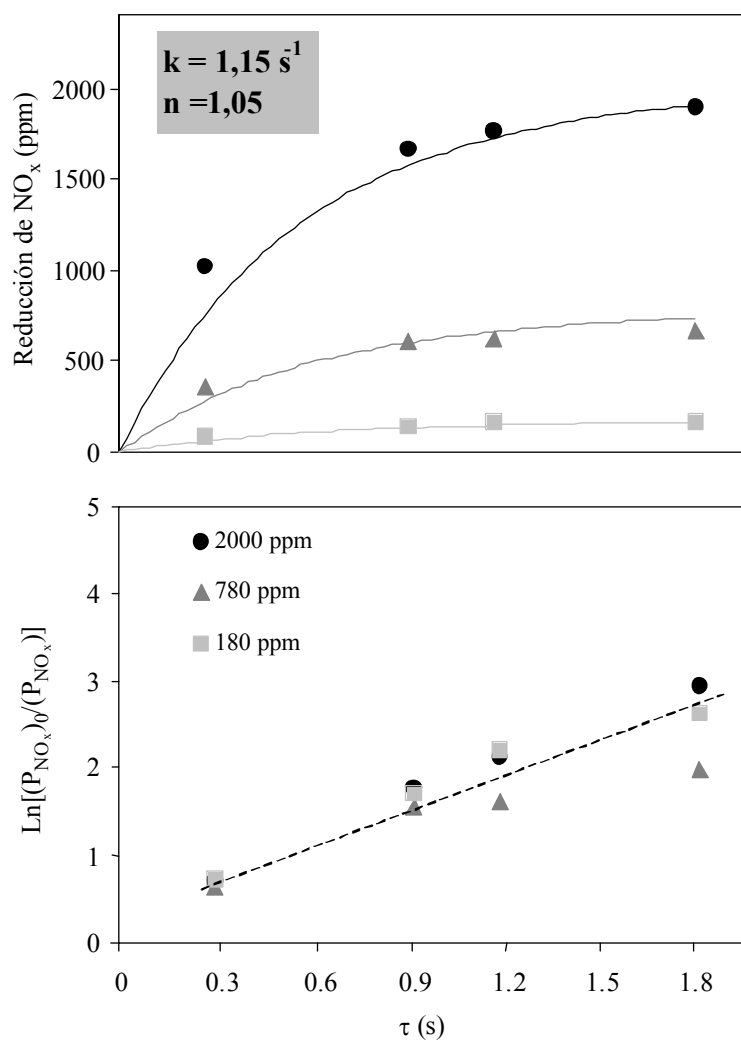
son los parámetros que se desean estimar. Dicha estimación se ha realizado minimizando la suma de las diferencias entre las presiones parciales determinadas a partir de la

ecuación (5) y las presiones parciales medidas experimentalmente elevadas al cuadrado, es decir, mediante la expresión (6):

$$\min \sum \left( \frac{(P_{\text{NO}_x})_{\text{teórico}} - (P_{\text{NO}_x})_{\text{calculado}}}{(P_{\text{NO}_x})_{\text{teórico}} + (P_{\text{NO}_x})_{\text{calculado}}} \right)^2 \quad (6)$$

El término  $(P_{\text{NO}_x})_{\text{teórico}} + (P_{\text{NO}_x})_{\text{calculado}}$  es un factor de escala, introducido debido a que varios de los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados difieren entre sí en más de un orden de magnitud.

En la Figura 6.2 se han representado las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas (en ppm) tanto medidas experimentalmente (símbolos) como determinadas a partir del ajuste (líneas) en función del tiempo de residencia para las tres presiones parciales utilizadas.



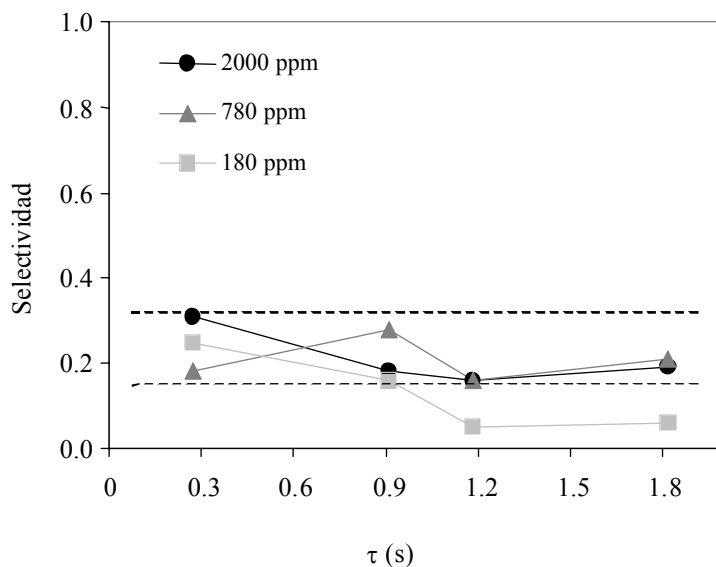
**Figura 6.2.** Influencia del tiempo de residencia y de la presión parcial de  $NO_x$  en la reacción  $NO_x$ -carbón. (Símbolos: datos experimentales, líneas: valores estimados de acuerdo a la ley de velocidad).

En este gráfico se observa una buena correlación entre los datos experimentales y las curvas deducidas a partir de la ecuación (5). Este ajuste se ha realizado optimizando los parámetros cinéticos “k” y “n”, y los valores obtenidos han sido de  $1,15 \text{ s}^{-1}$  y  $1,05$  respectivamente, parámetros que tendrán validez en las condiciones en las que se han

llevado a cabo los experimentos ( $RI_{2h}$  a  $450^{\circ}\text{C}$ ). El valor estimado de “n” está en concordancia con los obtenidos por la mayoría de los autores para la reacción NO-carbón no catalizada [25,26] y catalizada por CaO [27], y la constante de velocidad “k” es superior a la obtenida por otros autores para la reacción NO-carbón no catalizada [36] ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a  $700^{\circ}\text{C}$  y  $27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a  $900^{\circ}\text{C}$ ) y catalizada por CaO [27] ( $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $470^{\circ}\text{C}$ ).

En la Figura 6.2b también se observa una buena correlación entre  $[\ln(P_{\text{NO}_x})_0 / (P_{\text{NO}_x})_{2h}]$  y el tiempo de residencia. La tendencia lineal observada en este gráfico es coherente con los resultados anteriores, y resulta indicativa de que la reacción es de primer orden, tal y como se ha determinado a partir de la ecuación (5).

La variación de la selectividad frente a  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con oxígeno es de suma importancia teniendo en cuenta el interés práctico de esta investigación. Para analizar este aspecto, en la Figura 6.3 se ha representado el factor de selectividad, obtenido a partir de los experimentos anteriores, frente al tiempo de residencia.



**Figura 6.3.** Variación de la selectividad (estimada como  $\mu\text{mol NO}_x \text{ reducidos} / 2 \cdot \mu\text{mol CO}_2 \text{ emitidos}$ ) en función del tiempo de residencia.

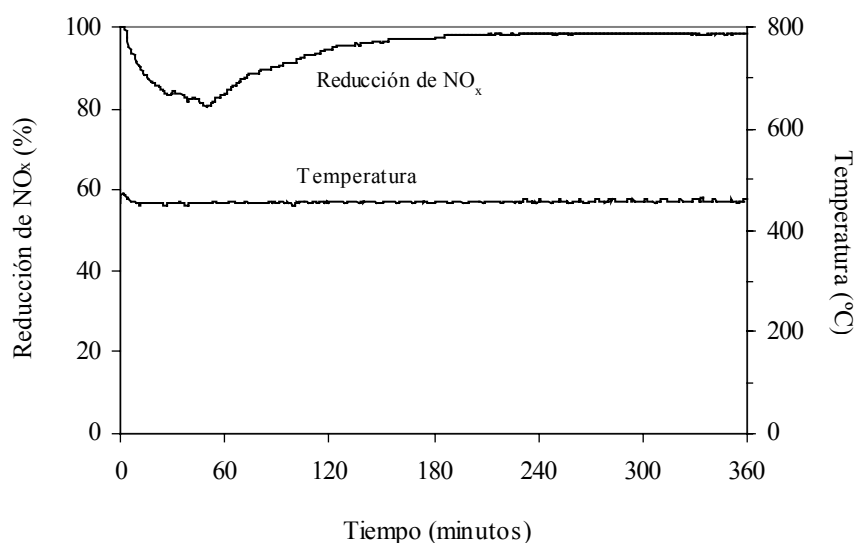


La mayor parte de los valores se encuentran dentro de un intervalo satisfactorio y relativamente pequeño comprendido entre 0,18 y 0,31, lo que indica que, de cara a la aplicación práctica, si se desea aumentar el nivel de reducción de  $NO_x$  resulta más conveniente modificar la relación masa/flujo que aumentar, por ejemplo, la temperatura de reacción. Es interesante recordar que en el capítulo anterior, en el que se discutieron los resultados de una serie de  $RI_d$  llevadas a cabo con diversas muestras y a diferentes temperaturas, una muestra equivalente a la estudiada en este sexto capítulo pero conformada como pellets en vez de como briqueta, presentó una selectividad de 0,31 a 450°C, lo que es concordante con los resultados de la Figura 6.3, a pesar de haber empleado otro dispositivo experimental y otra conformación de la muestra.

Es importante resaltar que, tal y como se aprecia en la Figura 6.3, sólo los experimentos llevados a cabo con la presión parcial de  $NO_x$  mas baja (180 ppm) y con las masas más elevadas de muestra (1,3 y 2,0 g) se encuentran fuera de la tendencia general. Esto resulta razonable, teniendo en cuenta que cuando la concentración de  $NO_x$  en la corriente alcance niveles muy bajos debido a que los óxidos de nitrógeno están siendo casi totalmente reducidos, el carbón se consumirá por combustión con oxígeno, con la consecuente disminución de la selectividad. Este fenómeno, sin embargo, no se observa cuando la presión parcial de  $NO_x$  es más elevada, lo que parece indicar que los óxidos de nitrógeno inhiben dicha combustión con oxígeno.

Un aspecto que hay que destacar es que en todos los experimentos, la temperatura en el lecho de muestra ha permanecido estable sin observarse aumento alguno como consecuencia de la exotermicidad de la reacción. Sin embargo, tal y como se puso de manifiesto en el quinto capítulo de la memoria, si la reducción de  $\text{NO}_x$  se lleva a cabo a  $475\text{ }^\circ\text{C}$  empleando una muestra con este porcentaje de potasio (16,8 %), sí que se observa un aumento incontrolado de la temperatura.

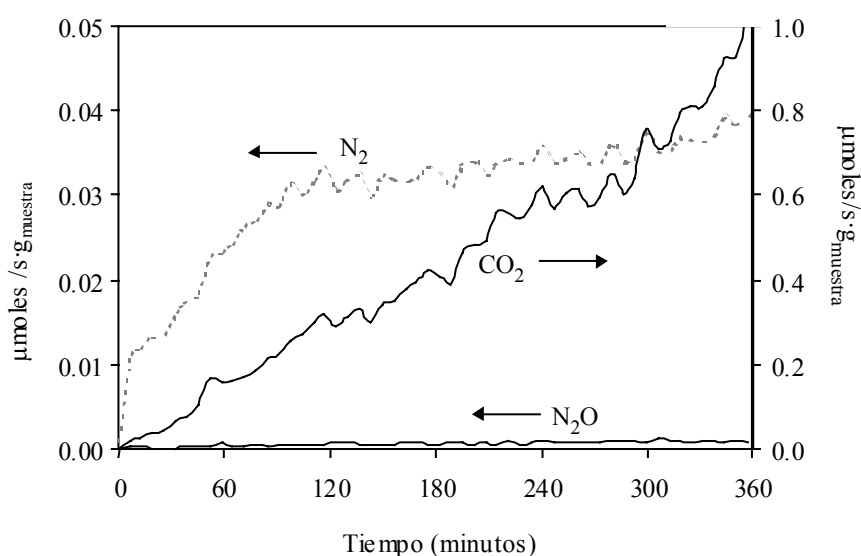
Por último, para analizar la posibilidad de mantener durante prolongados periodos de tiempo los elevados porcentajes de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzados en las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  llevadas a cabo con masas de muestra elevadas, el experimento realizado con 2000 ppm de  $\text{NO}_x$  y 2 gramos de muestra ( $\tau = 1,82\text{ s}$ ) se ha prolongado durante un tiempo mayor (6 horas). Los resultados correspondientes a este ensayo se presentan en la Figura 6.4, donde se puede observar tanto la conversión de  $\text{NO}_x$  como la temperatura durante el experimento.



**Figura 6.4.** Reducción de  $\text{NO}_x$  y temperatura monitorizada durante la Reacción Isoterma de seis horas.

Resulta sumamente interesante el hecho de que se alcanza un nivel de reducción de  $NO_x$  de prácticamente el 100% sin que haya aumento apreciable de la temperatura.

Para completar la información aportada por este experimento, en la Figura 6.5 se muestran los caudales molares de los diferentes productos de reacción durante las seis horas que se ha prolongado el ensayo. A partir de la cantidad de  $CO_2$  emitida durante todo este tiempo, se ha estimado que el quemado de la muestra tras las seis horas es solamente del 12,4%.



**Figura 6.5.** Perfiles de evolución de  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $N_2O$  obtenidos durante la Reacción Isoterma de seis horas.

Es importante resaltar que en ningún momento se observa una cantidad de  $CO$  significativa. Además, la emisión de  $N_2O$ , otro producto de reacción indeseado, es sumamente pequeña, suponiendo una cantidad del orden del 0,7% de los productos nitrogenados emitidos. Hay que destacar que tampoco se observaron emisiones significativas ni de  $CO$  ni de  $N_2O$  en ninguna de las doce  $RI_{2h}$  previamente discutidas.

### 3.2. Comparación entre dispositivos experimentales: R-CG/AQ y R-AG.

Tal y como se ha expuesto en la segunda sección de este capítulo, el dispositivo experimental en el que se han llevado a cabo los ensayos de reducción, al que se ha denominado R-CG/AQ, no es el mismo al empleado mayoritariamente para realizar este tipo de experimentos en los capítulos precedentes y posteriores de esta memoria, denominado R-AG. Esta modificación, tal y como se ha discutido previamente, ha sido realizada debido a la necesidad de llevar a cabo los ensayos empleando mayores relaciones masa/flujo (mayores tiempos de residencia de los gases en el lecho de muestra) a los del dispositivo R-AG. En el tercer capítulo de esta memoria se incluyó una descripción detallada de los dos dispositivos experimentales.

Del mismo modo, las muestras, aunque de naturaleza similar a las empleadas en el resto de capítulos, en este caso han sido conformadas en forma de briquetas en vez de pellets, molturándose dichas briquetas para llevar a cabo los ensayos de reducción de  $\text{NO}_x$ . El empleo de briquetas molturadas también permite realizar los experimentos con relaciones masa/flujo mayores que con pellets (debido a limitaciones dimensionales del reactor utilizado).

Resulta interesante analizar, por lo tanto, cómo afectan estas modificaciones a los resultados obtenidos en los ensayos de reducción.

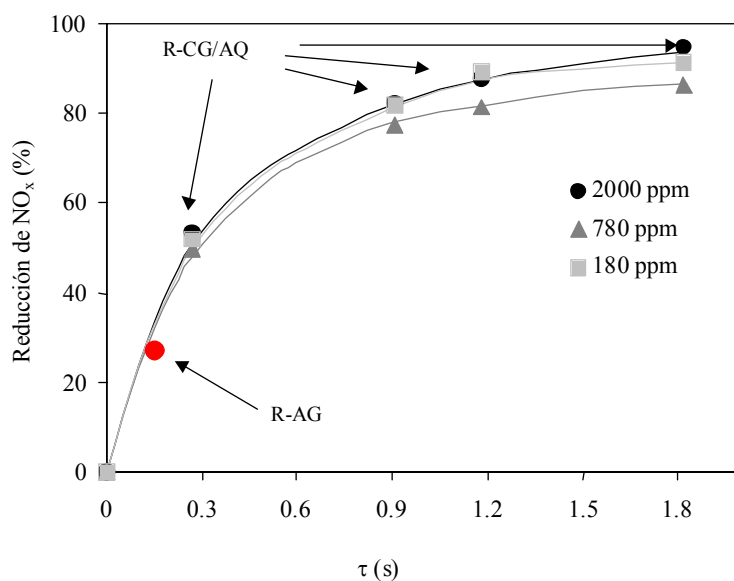
En la Tabla 6.2 se incluyen los porcentajes de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzados tras dos horas de reacción isoterma a diferentes temperaturas (350 y 450°C) en experimentos llevados a cabo con la muestra A3-16,8-AH-700. Se han realizado experimentos en los dos dispositivos experimentales empleados en esta investigación para este tipo de ensayos (R-CG/AQ y R-AG) y empleando, según el caso, briquetas molturadas o pellets. Todos los ensayos se han realizado con 1 gramo de muestra y con una mezcla de gases reactiva con 0,2% $\text{NO}_x$  y 5% $\text{O}_2$ . Hay que recordar que en el dispositivo R-CG/AQ se emplea un

caudal total de gases de 100 ml/min mientras que en el dispositivo R-AG dicho caudal es de 620 ml/min.

**Tabla 6.2.** Reducción de  $NO_x$  a las 2 horas (%) en  $RI_{2h}$  realizadas en diferentes dispositivos experimentales y con diferentes conformaciones de muestra.

Dispositivo experimental	Conformación de la muestra	$\tau$ (s)	$T_{reacción}$ (°C)	Red. $NO_x$ 2h (%)
R-CG/AQ	Briqueta molturada	0,91	350	18
R-CG/AQ	Briqueta molturada	0,91	450	82
R-AG	Pellet	0,17	350	6
R-AG	Pellet	0,17	450	24
R-AG	Briqueta molturada	0,15	450	27

Tal y como se deduce de los resultados incluidos en esta Tabla, al comparar ensayos realizados en similares condiciones experimentales, el porcentaje de reducción de  $NO_x$  alcanzado tras las dos de reacción es mayor en el dispositivo R-CG/AQ. Esto resulta razonable teniendo en cuenta que en este dispositivo los tiempos de residencia de la mezcla de gases reactiva en el lecho de muestra son mayores a los del dispositivo R-AG. Es interesante poner de manifiesto que, si el experimento se lleva a cabo en similares condiciones experimentales (temperatura, conformación de la muestra y tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra), el porcentaje de reducción alcanzado es independientemente del dispositivo experimental empleado. Esto se observa claramente en la Figura 6.6, al representar el porcentaje de reducción de  $NO_x$  alcanzado en el ensayo llevado a cabo en el dispositivo R-AQ a 450°C con la briqueta molturada frente al tiempo de residencia (última fila de la Tabla 6.2), junto a las reducciones de  $NO_x$  alcanzadas en el conjunto de experimentos discutidos en este capítulo, realizados en idénticas condiciones pero en el dispositivo R-CG/AQ (previamente mostradas en la Figura 6.1).



**Figura 6.6.** Porcentajes de reducción de NO<sub>x</sub> en RI<sub>2h</sub> a 450 °C en función del tiempo de residencia en experimentos realizados en R-CG/AQ y R-AG.

Las mayores reducciones alcanzadas en el dispositivo R-CG/AQ no deben atribuirse, por lo tanto, a un mejor comportamiento de la muestra desde un punto de vista de su reactividad química sino, simplemente, a que los ensayos se han realizado en unas condiciones más favorables en cuanto al tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra.

Continuando con el análisis de los datos incluidos en la Tabla 6.2, comparando los dos ensayos realizados en el dispositivo R-CG/AQ con los dos experimentos realizados en el dispositivo R-AG empleando pellets, se observa claramente que en ambos casos el aumento de la temperatura origina un aumento de la reducción, tal y como cabe esperar. Dicho aumento, en ambos dispositivos experimentales, es de un factor de 4 aproximadamente, lo que parece indicar que, aunque el porcentaje de reducción en ambos dispositivos no coincida, la tendencia que sigue este parámetro con la temperatura es similar. Según estas observaciones, se puede emplear el parámetro Reducción de NO<sub>x,2h</sub>

(%) para obtener conclusiones sobre la tendencia que sigue el comportamiento de una muestra al modificar una determinada variable (como la temperatura en el ejemplo comentado), pero los valores de reducción alcanzados no son extrapolables a otras condiciones experimentales, pues están condicionados por el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra.

Aunque no se han comentado en esta discusión, otros parámetros como el porcentaje de quemado de las muestras o las cantidades de  $NO_x$  reducidas durante un determinado tiempo de reacción, tampoco se pueden generalizar, pues también se ven condicionados por el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra. Estos dos parámetros, sin embargo, al igual que la Reducción de  $NO_x$  (%), resultan de suma utilidad para obtener conclusiones referentes a la tendencia que sigue la reactividad de una muestra al modificar una cierta variable como, por ejemplo, la temperatura.

Un parámetro que no se ve afectado por el tiempo de residencia, y sí es generalizable y representativo del comportamiento químico de una muestra a una temperatura dada y frente a una corriente de gases determinada, es la selectividad estimada a partir de  $RI_{ld}$ , ensayos en los que las muestras son consumidas por completo (en el capítulo anterior se discutieron varias  $RI_{ld}$  llevadas a cabo con la muestra A3-16,8-AH-700). Así, por ejemplo, se han realizado dos  $RI_{ld}$  con la muestra A3-16,8-AH-700 a 450°C en el dispositivo R-AG empleando una mezcla de gases con 0,2%  $NO_x$  y 5%  $O_2$  empleando 0,5 g ( $\tau = 0,085$  s) y 1g ( $\tau = 0,17$  s) de pellets y se han obtenido selectividades equivalentes (0,31 y 0,38 respectivamente).

En referencia al comportamiento de la muestra al llevar a cabo los experimentos de reducción de  $NO_x$  con briquetas molturadas o con pellets, los resultados mostrados en la tabla parecen indicar que no hay diferencias atribuibles al empleo de una u otra conformación. Comparando la Reducción de  $NO_x$   $_{2h}$  (%) en los ensayos realizados a

450°C en el dispositivo R-AG se observa que dicha reducción sólo es ligeramente superior al utilizar briqueta molturada (27% con briqueta molturada frente a 24% con pellets). Tampoco se observan diferencias significativas en los perfiles (no mostrados) de reducción de  $\text{NO}_x$  durante los ensayos, lo que permite concluir que el realizar los experimentos empleando briquetas molturadas o pellets no modifica significativamente el comportamiento de la muestra de cara a la reducción de  $\text{NO}_x$ .

#### 4.- CONCLUSIONES.

A partir de este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- (i) La reacción  $\text{NO}_x$ -carbón, en las condiciones empleadas en este trabajo, es de primer orden respecto a la presión parcial de  $\text{NO}_x$ , siendo la constante de velocidad de  $1,15 \text{ s}^{-1}$  a 450°C.
- (ii) Es posible regular el nivel de reducción de  $\text{NO}_x$  modificando la relación masa/flujo o, lo que es lo mismo, el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra. Si la concentración de  $\text{NO}_x$  en la corriente gaseosa reactiva es suficientemente elevada para evitar un consumo importante de carbón por reacción con  $\text{O}_2$ , la selectividad del proceso no se ve afectada significativamente al modificar el tiempo de residencia.
- (iii) Es posible alcanzar y mantener durante tiempos prolongados niveles de reducción de  $\text{NO}_x$  próximos al 100% sin observarse aumento incontrolado de la temperatura.
- (iv) En las condiciones experimentales del estudio no se producen emisiones significativas de CO ni de  $\text{N}_2\text{O}$ .



**5.- BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y J.M. Calo. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [2] J.M. Calo, E.M. Suuberg, I. Aarna, A. Linares Solano C. Salinas Martínez de Lecea y M.J. Illán Gómez. *Energy Fuels* **13**, 761 (1999).
- [3] L.K. Chan, A.F. Sarofin y J.M. Beér. *Comb. flame* **52**, 37 (1983).
- [4] T. Shimizu, Y. Sazawa, T. Adschiri y T. Furusawa. *Fuel* **71**, 361(1992).
- [5] J.E. Johnsson. *Fuel* **73**, 1398 (1994).
- [6] I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu Y. Komatsubara y S. Ida. *Fuel* **64**, 1054 (1985).
- [7] W. Wang, S.D. Brown, C.J. Hindmarsch y M.K. Thomas. *Fuel* **73**, 1381(1994).
- [8] T. Furusawa, M. Tsunoda, M. Tsujimura y T. Adschiri. *Fuel* **64**, 1306 (1985).
- [9] T. Furusawa, D. Kunii, A. Ogurna y N. Yamada. *Int. Chem. Eng.* **20**, 239 (1980).
- [10] W.F. Defroot y G.N. Richards. *Carbon* **29**, 179 (1991).
- [11] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Fuel* **76**, 475 (1997).
- [12] Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).
- [13] H. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* **78**, L1 (1991).
- [14] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1085 (1984).
- [15] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [16] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [17] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).

- 
- [18] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995).
- [19] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 540 (1995).
- [20] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 976 (1995).
- [21] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [22] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [23] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [24] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [25] H. Teng, E.M Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).
- [26] Y.H. Li, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1 (1998).
- [27] F. Guo, W.C. Hecker, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **41**, 179 (1996).
- [28] A. Hjalmarsson. *NO<sub>x</sub> control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [29] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [30] A. Bueno López, A. García García y A. Linares Solano. *Fuel Proc. Technol.* **77**, 301 (2002).
- [31] J.M. Beér. *Prog. Eng. Comb. Sci.* **26**, 301 (2000).
- [32] C. Márquez Álvarez. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid (1995).
- [33] Capítulo quinto de esta memoria.

- [34] A. Bueno López, A. García García, J.A. Caballero Suárez y A. Linares-Solano. "Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the  $NO_x$  reduction process by potassium-containing coal pellets". *Fuel*. En prensa (2002).
- [35] A. Hjalmarsson y H.N. Soud. *NO<sub>x</sub> Control installations on coal-fired plants*. IEA Coal Research. Londres (1991).
- [36] G.Q.Lu y K.C.Toh. *Gas Sep. Pur.* **7**, 225 (1993).

## **CAPÍTULO 7**

---

DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA EL PROCESO DE REDUCCIÓN DE NO CON PELLETS DE POTASIO/CARBÓN. DISCUSIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN.

## 1.- INTRODUCCIÓN.

Las reacciones químicas de reducción de los óxidos de nitrógeno NO y NO<sub>2</sub>, genéricamente NO<sub>x</sub>, con materiales carbonosos han sido bastante estudiadas, habiéndose prestando especial atención a la influencia que tienen sobre dichas reacciones algunas variables como el área superficial del carbón [1-6], la temperatura de reacción [1,7-11], la composición de la mezcla de gases en la que se encuentran los óxidos de nitrógeno [7,8,10-16] o el efecto catalítico de algunos metales [17-28] entre otras. También se han realizado estudios desde un punto de vista cinético y mecanístico [1,4,7-11,13,14,19,25,29-40]. Sin embargo, las diversas etapas y procesos elementales por los que transcurren estas reacciones [41] no se han descrito con claridad y, por lo tanto, no existe un modelo cinético satisfactorio. A pesar de estas dificultades, hay tres aspectos del mecanismo de la reacción NO-carbón, deducidos a partir de observaciones experimentales, que sí son generalmente aceptados:

- (i) La reacción es de primer orden respecto a la presión parcial de NO [1,4,7,8,13,14,29-32,35-37,42].
- (ii) La primera etapa es la quimisorción del NO sobre la superficie del carbón [9,10,19,30,36,39,41].
- (iii) Tanto los complejos oxigenados superficiales como los sitios activos del carbón juegan un papel fundamental durante el transcurso de la reacción [4,5,9,10,19,27,38,40].

En referencia a los modelos cinéticos descritos en la literatura, se han propuesto modelos sencillos con el único propósito de determinar datos cinéticos, en los que se suele asumir que la cantidad de carbón consumida durante la reacción es despreciable y, por lo tanto, esta especie se incluye en la constante de velocidad. Recientemente, se ha publicado una completa revisión bibliográfica en la que se resumen con detalle todos estos estudios [11]. También se ha planteado algún modelo estructural más completo,

como el propuesto por Y.H.Li y col. [41] para la reacción NO-carbón no catalizada. Este modelo explica el transcurso de la reacción al ir consumiéndose el carbón considerando la variación de la porosidad del carbón durante la gasificación. Este modelo, sin embargo, no considera aspectos relacionados con la variación de la química superficial durante la reacción NO-carbón.

A pesar de haberse realizado varios estudios cinéticos y mecanísticos, con un enfoque en muchos casos de conocimiento fundamental del proceso, sería deseable modelar la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón en condiciones experimentales (tipo de muestras, condiciones de reacción, etc.) apropiadas para la aplicación real del proceso a la purificación de gases, lo que tendría interés desde un punto de vista tanto teórico como práctico. De cara a dicha aplicación práctica, los resultados obtenidos en este laboratorio con briquetas y pellets de carbón y potasio conformadas con ácido húmico [42,43], resultan prometedores en base a la elevada actividad mostrada por estos materiales así como a la selectividad tanto de cara a la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con  $\text{O}_2$  como a la formación de  $\text{N}_2$  respecto a  $\text{N}_2\text{O}$  como producto de reacción. Tanto en estos como en otros estudios, se ha demostrado que resulta imprescindible el empleo de catalizadores, entre los que el potasio parece ser uno de los más efectivos [28,41-43]. Sin embargo, el uso de dichos catalizadores complica notablemente la interpretación de los datos cinéticos y el desarrollo de un modelo de reacción plausible.

Por otro lado, la mayor parte de los estudios disponibles en la literatura en los que se obtienen parámetros cinéticos de reacción se basan en experimentos en los que el consumo de carbón es mínimo [1,7,8,36] y, para desarrollar un modelo de reacción realista, habría que considerar dicho consumo de carbón en el modelo cinético [41]. En este sentido, en el Capítulo 5 de la memoria se presentaron y discutieron, entre otros experimentos, diversas reacciones isotermas de larga duración ( $\text{RI}_{\text{ld}}$ ). Estas reacciones, tal y como se describió en dicho capítulo, se realizaron consumiendo por completo en condiciones isotermas (a 350, 425 y 450°C según el caso) toda la masa inicial de muestra

empleada en los experimentos, empleando una corriente de gases con contenidos de  $\text{NO}_x$  y oxígeno comparables a los de una corriente real generada en un proceso de combustión. Estos experimentos, llevados a cabo empleando cuatro muestras consistentes en pellets de carbón, potasio y ácido húmico con diferentes contenidos de catalizador (entre 7,9 y 21,0% en peso), confirmaron los resultados previos obtenidos con materiales similares en experimentos de corta duración [42,43]. En concreto, en estas  $\text{RI}_{\text{id}}$  se redujeron cantidades de  $\text{NO}_x$  de hasta  $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ , empleando pellets con un 16,8% en peso de potasio. Dicha cantidad se alcanzó a  $350^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual esta muestra presentó la mejor selectividad (0,58).

Considerando nuestra experiencia previa en el estudio de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón en presencia de oxígeno [42-45], en este capítulo se pretende desarrollar un modelo cinético que incorpore las principales etapas por las que transcurre la reducción de  $\text{NO}_x$  con pellets de carbón y potasio. Para verificar la validez del modelo propuesto se realizará, empleando las ecuaciones cinéticas obtenidas a partir del modelo de reacción propuesto, la simulación de las curvas de reducción de  $\text{NO}_x$  y de conversión de carbón de los cuatro tipos de pellets en las  $\text{RI}_{\text{id}}$  a  $350^\circ\text{C}$  discutidas en el capítulo quinto de la memoria.

## 2.- EXPERIMENTAL.

### 2.1. Muestras y estudio de la reacción $\text{NO}_x$ -carbón.

El dispositivo experimental y las condiciones de reacción en las que se llevaron a cabo los experimentos cuyas curvas de reducción de  $\text{NO}_x$  y consumo de muestra se pretenden simular ( $\text{RI}_{\text{id}}$  a  $350^\circ\text{C}$ ) fueron detalladamente descritas en el quinto capítulo de la memoria. Del mismo modo, en dicho capítulo, también se presentaron los datos relativos a la caracterización de las cuatro muestras utilizadas, cuya nomenclatura es: A3-7,9-AH-700, A3-10,5-AH-700, A3-16,8-AH-700 y A3-21,0-AH-700.

### 2.2. Modelo cinético.

La simulación y estimación de los parámetros del modelo cinético propuesto origina un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales que ha sido resuelto mediante el “software“ Matlab 6.0. La optimización se ha llevado a cabo utilizando un método de programación cuadrática sucesiva, donde la matriz Hessiana se actualiza mediante un método BFGS (Broyden, Fletcher, Goldaif y Shanno) [46]. Las derivadas se estimaron por perturbaciones y las ecuaciones diferenciales se resuelven en un bloque implícito.

Hay que tener en cuenta un aspecto importante en referencia a la resolución del sistema de ecuaciones. Debido a la gran diferencia entre los órdenes de magnitud de los tiempos de residencia (menor de un segundo) y el tiempo total de los ensayos (mayor de 48 horas), hay importantes diferencias entre la velocidad a la que se modifica la concentración de  $\text{NO}_x$  respecto a la de  $C_p$   $[\text{CO}]^\#$  o  $C$  en el interior del reactor. Conceptualmente esto no es un problema pero desde el punto de vista numérico esto produce un sistema de ecuaciones mal condicionado. En este sentido, hay que tener especial cuidado cuando se resuelven ecuaciones diferenciales pues lo más habitual es



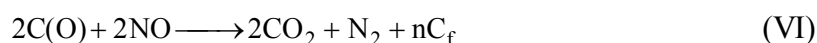
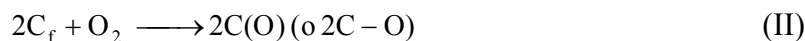
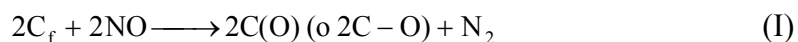
que no se consiga resolver el sistema o, incluso peor, que se obtengan resultados inadecuados. Para evitar este problema, se deben emplear métodos implícitos con un control cuidadoso del error en cada iteración.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Desarrollo del modelo cinético.

##### 3.1.1. Etapas consideradas en el modelo.

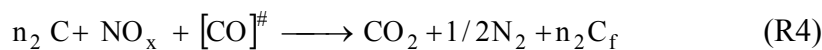
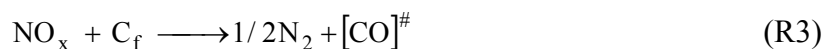
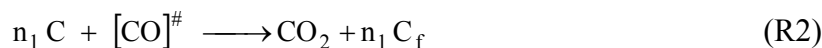
Como punto de partida para el desarrollo del modelo cinético se ha considerado el mecanismo de reacción propuesto por H.Yamashita y col. [19] para la reacción NO-carbón en presencia de oxígeno. Estos autores postulan dicho mecanismo en base a estudios de la reacción NO-carbón catalizada por cobre que realizan en atmósferas ricas en O<sub>2</sub> [~5%] y apoyándose en las analogías entre las reacciones de gasificación con otras moléculas oxidantes [47].



En esta secuencia de etapas, C-O y C(O) representan complejos carbono-oxígeno superficiales de diferente estabilidad relativa (se considera que las especies C-O son más

estables que las C(O) [19]) y las posiciones  $C_f$  deben entenderse como sitios activos del carbón altamente reactivos (“*nascent sites*”) formados tras la desorción de los grupos C(O). Estos sitios  $C_f$  son fácilmente atacables por NO y  $O_2$  [19,38,46]. El papel que juega el  $O_2$  en este proceso consiste en aumentar la población de complejos oxigenados superficiales [39,41]. A pesar de la presentación y descripción de este mecanismo, los autores no confirman la validez del modelo mediante simulación de datos experimentales [19].

De cara a simular con ecuaciones cinéticas las curvas experimentales obtenidas en las  $RI_{td}$ , sin embargo, un modelo tan complejo no resulta operativo debido a la gran cantidad de parámetros que se deberían optimizar. Por lo tanto, se propone el siguiente mecanismo para simular, en nuestras condiciones experimentales, la reducción de  $NO_x$  con pellets de carbón y potasio.



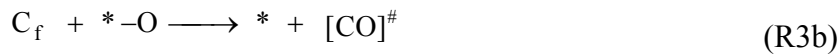
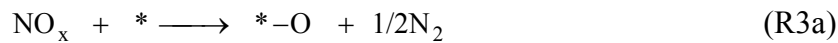
Este modelo es una versión simplificada del propuesto por H. Yamashita y col. [19], lo suficientemente completa para ser representativo del proceso estudiado, pero sin un número de parámetros demasiado elevado para que la simulación tenga significado físico.

Al igual que en el modelo de H. Yamashita y col. [19], en este caso,  $C_f$  también hace referencia a los nuevos sitios activos formados tras la descomposición de los complejos oxigenados superficiales por vía R2 y R4. Tal y como se explicó previamente,

este sitio activo debe entenderse como un carbono insaturado altamente reactivo situado en los límites de la matriz carbonosa.  $[\text{CO}]^\#$  incluye a todos los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón, cuya naturaleza, estequiometría y posibles diferencias en estabilidad relativa no se conocen en profundidad. Algunos autores designan los complejos oxigenados superficiales susceptibles de descomponer emitiendo  $\text{CO}_2$  como “ $\text{C}(\text{O}_2)$ ”. En nuestro caso,  $[\text{CO}]^\#$  incluye todos los complejos superficiales cuya relación C:O no tiene por qué ser 1:1, pero que descomponen como  $\text{CO}_2$ , vía R2 o R4. Por último, C representa al resto de átomos de carbono, diferentes a  $\text{C}_f$  y  $[\text{CO}]^\#$ . Hay que tener presente que, aunque en el modelo C,  $\text{C}_f$  y  $[\text{CO}]^\#$  se consideren como especies independientes, tanto  $\text{C}_f$  como  $[\text{CO}]^\#$  se encuentran en la superficie de la matriz carbonosa C. Sin embargo, para llevar a cabo la simulación, y puesto que la reactividad de C,  $\text{C}_f$  y  $[\text{CO}]^\#$  frente a los gases oxidantes es notablemente diferente, es necesario considerarlas como especies diferentes. Este tratamiento, además, permite estimar matemáticamente cómo se modifica la población de  $\text{C}_f$  y  $[\text{CO}]^\#$  durante el transcurso de las reacciones.

El significado de las diferentes etapas de reacción propuestas es el que se describe a continuación:

R1 y R3: La primera etapa debe ser la quimisorción de los óxidos de nitrógeno (que se encuentran principalmente como NO) y del  $\text{O}_2$  en los sitios activos, en concordancia con el mecanismo de Yamashita y col. [19]. Puesto que el proceso estudiado está catalizado por potasio, se asume que la presencia de catalizador influye en estas etapas relevantes [20,21,25]. De hecho, en estudios de gasificación catalizada se deduce que la adición de un catalizador alcalino aumenta la cantidad de complejos carbono-oxígeno superficiales, sin parecer afectar al camino de reacción [47]. Las reacciones R1 y R3 se pueden dividir en dos etapas en las que participa el catalizador, escritas a continuación en términos no estequiométricos:

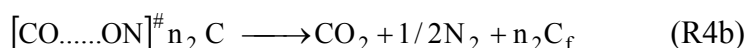


donde \* representa un sitio activo del catalizador cuya naturaleza y composición no se conoce completamente en nuestras condiciones experimentales, y \*-O representa dicha posición oxidada, antes de transferir el oxígeno a la superficie del carbón.

Se puede asumir que el ataque directo de los óxidos de nitrógeno y del oxígeno a los sitios activos del carbón vía R1 y R3 respectivamente sólo ocurre tras el consumo de una importante cantidad de carbón, con la consecuente formación de nuevos sitios activos  $\text{C}_f$ . El hecho de que la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón no catalizada, a la temperatura de estudio (350°C), transcurra a velocidad prácticamente imperceptible, apoya la idea de que dicho ataque directo, si contribuye, sólo lo hace significativamente cuando se ha alcanzado un cierto grado de quemado.

R2: La desorción directa de los complejos  $[\text{CO}]^\#$  para emitir el correspondiente producto de reacción ( $\text{CO}_2$ ) es una etapa importante en todos los procesos de gasificación de carbón, y se debe contemplar en el modelo mecanístico.

R4: Además de R2 y R3, otra posible ruta de formación de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  es la reacción R4. Esta reacción no consiste en una etapa elemental, sino en una secuencia de etapas, donde existe una interacción entre los complejos oxigenados de carbón y NO para producir los productos de reacción y dejar libre nuevos sitios activos  $\text{C}_f$ .



Tal y como se demostró en el capítulo anterior de la memoria (Figura 6.5), la formación de CO y N<sub>2</sub>O como productos de reacción es insignificante en nuestras condiciones experimentales y, por lo tanto, estas especies no se consideran en el mecanismo de reacción propuesto.

### 3.1.2. Ecuaciones cinéticas.

Antes de presentar las ecuaciones obtenidas a partir del modelo cinético propuesto que han permitido simular las curvas obtenidas en los ensayos experimentales, es importante hacer algunas consideraciones. En primer lugar hay que señalar, que al llevar a cabo la simulación mediante dichas ecuaciones, se ha observado que la descomposición directa de los complejos [CO]<sup>#</sup> generando CO<sub>2</sub> (reacción R2) no se ve afectada por los átomos de carbono remanentes en la matriz carbonosa, por lo que no es necesario introducir la concentración de "C" en la expresión matemática correspondiente, tal y como se hará en el desarrollo de las ecuaciones presentado a continuación. Esto es una clara indicación de que la segunda etapa (R2) no es una etapa elemental, sino un compendio de etapas más complejo. Del mismo modo, la evolución de [CO]<sup>#</sup> como CO<sub>2</sub> mediante la cuarta reacción (R4) está principalmente dominada por la concentración de NO<sub>x</sub>, sin verse tampoco afectada por la presencia de C, pudiéndose hacer la misma simplificación que en el caso de R2. En este mismo sentido, la formación de C<sub>f</sub> tampoco parece depender de la concentración de carbón C, excepto, tal vez, al final de los experimentos, cuando la concentración de C es pequeña, pero este matiz no se considera en esta simulación.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, las ecuaciones de velocidad que describen la variación de la concentración de  $C$ ,  $C_p$ ,  $[\text{CO}]^\#$  y  $\text{NO}_x$  con el tiempo durante los ensayos, pueden escribirse del siguiente modo:

$$r_C = -n_1 \cdot k_2 \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C - n_2 \cdot k_4^* \cdot P_{\text{NO}_x} \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C \quad (1)$$

$$r_{C_f} = -k_1^* \cdot C_f \cdot P_{\text{O}_2} + n_1 \cdot k_2 \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C - k_3^* \cdot P_{\text{NO}_x} \cdot C_f + n_2 \cdot k_4^* \cdot P_{\text{NO}_x} \cdot [\text{CO}]^\# \quad (2)$$

$$r_{[\text{CO}]^\#} = k_1^* \cdot C_f \cdot P_{\text{O}_2} - k_2 \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C + k_3^* \cdot P_{\text{NO}_x} \cdot C_f - k_4^* \cdot P_{\text{NO}_x} \cdot [\text{CO}]^\# \quad (3)$$

$$r_{\text{NO}_x} = -k_3^* \cdot P_{\text{NO}_x} \cdot C_f - k_4^* \cdot P_{\text{NO}_x} \cdot [\text{CO}]^\# \quad (4)$$

donde:

- $r_C$ ,  $r_{C_f}$ ,  $r_{[\text{CO}]^\#}$  y  $r_{\text{NO}_x}$  son las velocidades de variación de la concentración de  $C$ ,  $C_p$ ,  $[\text{CO}]^\#$  y  $\text{NO}_x$  respectivamente con el tiempo;
- $k_1^*$ ,  $k_2$ ,  $k_3^*$  y  $k_4^*$  son las constantes de velocidad de las etapas R1, R2, R3 y R4 respectivamente.
- $n_1$  y  $n_2$  son los coeficientes estequiométricos que aparecen en R2 y R4 respectivamente;
- $P_{\text{NO}_x}$  y  $P_{\text{O}_2}$  son las presiones parciales de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ , respectivamente.
- $C$ ,  $C_f$  y  $[\text{CO}]^\#$  son las concentraciones de  $C$ ,  $C_f$  y  $[\text{CO}]^\#$  respectivamente, expresadas en fracción másica respecto a la masa inicial de muestra.

Estas expresiones se pueden simplificar considerando que la concentración de oxígeno en la corriente gaseosa permanece constante durante los experimentos, pudiéndose incluir  $P_{\text{O}_2}$  en la constante  $k_1^*$ . Esto resulta razonable teniendo en cuenta el elevado nivel que presenta el oxígeno inicialmente en la corriente de gases reactivos (5%)

respecto al de  $\text{NO}_x$  (0,2%) y la elevada selectividad hacia  $\text{NO}_x$  mostrada por estas cuatro muestras a  $350^\circ\text{C}$ , temperatura a la que se han llevado a cabo los experimentos.

Teniendo en cuenta esta simplificación y expresando la presión parcial de  $\text{NO}_x$  en concentración molar, las ecuaciones anteriores pueden reescribirse del siguiente modo:

$$r_C = -n_1 \cdot k_2 \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C - n_2 \cdot k_4 \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C \quad (5)$$

$$r_{C_f} = -k_1 \cdot C_f + n_1 \cdot k_2 \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C - k_3 \cdot \text{NO}_x \cdot C_f + n_2 \cdot k_4 \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \quad (6)$$

$$r_{[\text{CO}]^\#} = k_1 \cdot C_f - k_2 \cdot [\text{CO}]^\# + k_3 \cdot \text{NO}_x \cdot C_f - k_4 \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \quad (7)$$

$$r_{\text{NO}_x} = -k_3^+ \cdot \text{NO}_x \cdot C_f - k_4^+ \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \quad (8)$$

donde " $\text{NO}_x$ " es la concentración molar de  $\text{NO}_x$ .

La relación entre las constantes  $k_1^*$ ,  $k_3^*$  y  $k_4^*$  y  $k_1$ ,  $k_3$  y  $k_4$  es:

$$k_1 = k_1^* \cdot P_{\text{O}_2} \quad k_3 = k_3^* \cdot RT \quad k_4 = k_4^* \cdot RT$$

Hay que señalar que las dimensiones de las constantes de velocidad de las etapas R3 y R4 que aparecen en las ecuaciones (5), (6) y (7) ( $k_3$  y  $k_4$ ) no son similares a las que aparecen en (8) ( $k_3^+$  y  $k_4^+$ ), de ahí que se haya empleado una nomenclatura diferente. Sin embargo,  $k_3$  y  $k_4$  están relacionadas con  $k_3^+$  y  $k_4^+$  respectivamente mediante las expresiones:

$$k_3^+ = k_3 \cdot (\text{NO}_x)_0 \quad k_4^+ = k_4 \cdot (\text{NO}_x)_0$$

donde  $(\text{NO}_x)_0$  es la concentración molar inicial de  $\text{NO}_x$  en la mezcla de gases reactiva.

En el caso de  $C_f$ ,  $[\text{CO}]^\#$  y  $C$ , las velocidades de variación de sus concentraciones con el tiempo de reacción,  $r_{C_f}$ ,  $r_{[\text{CO}]^\#}$  y  $r_C$  respectivamente, se pueden escribir del siguiente modo:

$$r_C = \frac{dC}{dt} \quad (9)$$

$$r_{C_f} = \frac{dC_f}{dt} \quad (10)$$

$$r_{[\text{CO}]^\#} = \frac{d[\text{CO}]^\#}{dt} \quad (11)$$

Igualando (5), (6) y (7) a (9), (10) y (11) respectivamente:

$$\frac{dC}{dt} = -n_1 \cdot k_2 \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C - n_2 \cdot k_4 \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C \quad (12)$$

$$\frac{dC_f}{dt} = -k_1 \cdot C_f + n_1 \cdot k_2 \cdot [\text{CO}]^\# \cdot C - k_3 \cdot \text{NO}_x \cdot C_f + n_2 \cdot k_4 \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \quad (13)$$

$$\frac{d[\text{CO}]^\#}{dt} = k_1 \cdot C_f - k_2 \cdot [\text{CO}]^\# + k_3 \cdot \text{NO}_x \cdot C_f - k_4 \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \quad (14)$$

En el caso de los óxidos de nitrógeno, en un sistema experimental como el empleado en este estudio, tal y como se comentó en el capítulo anterior, la velocidad de desaparición de  $\text{NO}_x$  se puede expresar asumiendo dos situaciones extremas ideales: Se puede suponer que el proceso transcurre mediante un modelo de *Reactor Continuo de Tanque Agitado* (RCTA) o mediante un modelo de *Reactor de Flujo en Pistón* (RFP). A continuación se desarrolla el balance de masas para  $\text{NO}_x$  asumiendo ambos modelos:



a) RCTA:

Este modelo considera que la concentración de  $\text{NO}_x$  en el interior del reactor es constante e igual a la concentración a la salida del mismo en cada momento de la reacción. Según esto:

$$Q \cdot [\text{NO}_x - (\text{NO}_x)_0] = V \cdot r_{\text{NO}_x} = (-k_3^+ \cdot \text{NO}_x \cdot C_f - k_4^+ \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\#) \cdot V \quad (15)$$

donde  $Q$  es el caudal volumétrico de gases,  $V$  el volumen del lecho sólido de pellets y  $(\text{NO}_x)_0$  es la concentración de  $\text{NO}_x$  en la mezcla de gases reactiva introducida en el reactor. A partir de la ecuación anterior, la concentración de  $\text{NO}_x$  se puede expresar como:

$$\text{NO}_x = \frac{(\text{NO}_x)_0}{1 + \tau \cdot (k_3^+ \cdot C_f + k_4^+ \cdot [\text{CO}]^\#)} \quad (16)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de residencia, calculado como el volumen dividido entre el caudal volumétrico. Tal y como se deduce de la expresión, la concentración de  $\text{NO}_x$  en la corriente de gases que sale del reactor en cada momento depende de la concentración de grupos  $C_f$  y  $[\text{CO}]^\#$  en ese momento.

b) RFP:

Este modelo considera que la concentración de  $\text{NO}_x$  en el interior del lecho de pellets disminuye progresivamente conforme el gas atraviesa dicho lecho, describiendo un perfil de concentración entre la entrada y la salida. Considerando una sección diferencial de lecho

$$d(Q \cdot \text{NO}_x) = r_{\text{NO}_x} \cdot dV = \left( -k_3^+ \cdot \text{NO}_x \cdot C_f - k_4^+ \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \right) dV \quad (17)$$

Teniendo en cuenta que el caudal volumétrico  $Q$  se puede considerar constante (el cambio en los moles producido por la generación de  $\text{CO}_2$  o reducción de  $\text{NO}_x$  son despreciables frente al caudal total, 620 ml/min) y que el sistema es isotermo, la ecuación anterior puede reescribirse como:

$$\frac{d(\text{NO}_x)}{d\tau} = r_{\text{NO}_x} = -k_3^+ \cdot \text{NO}_x \cdot C_f - k_4^+ \cdot \text{NO}_x \cdot [\text{CO}]^\# \quad (18)$$

Debido a que el tiempo de residencia  $\tau$  es mucho menor que el tiempo total de duración de los experimentos, la variación de  $C_f$  y  $[\text{CO}]^\#$  en un tiempo del orden de  $\tau$  es tan pequeña que se puede considerar que son constantes a efectos de integrar la ecuación (18). Integrándola empleando como condiciones de contorno la concentración de  $\text{NO}_x$  a la entrada y salida del reactor ( $t = 0$  s,  $\text{NO}_x = (\text{NO}_x)_0$  y  $t = \tau$  s,  $\text{NO}_x = \text{NO}_x$ ):

$$\text{NO}_x = (\text{NO}_x)_0 e^{[-\tau(k_3^+ \cdot C_f + k_4^+ \cdot [\text{CO}]^\#)]} \quad (19)$$

Un sistema real transcurre entre estas dos situaciones extremas (RCTA y RFP). Sin embargo, cuando el tiempo de residencia es suficientemente pequeño (0,085 s en nuestras condiciones experimentales), con ambos modelos se obtienen resultados semejantes. Para la simulación llevada a cabo en este estudio se empleará el modelo RFP y, en el apéndice del capítulo, se estimará el error cometido al asumir un modelo u otro.

Por último, la masa total en un determinado momento se puede estimar a partir del balance de masas:

$$\frac{m}{m_0} = \text{fracción másica } (f_m) = C + C_f + [\text{CO}]^\# + \text{cenizas} \quad (20)$$

donde “m” es la masa en un determinado momento, “m<sub>0</sub>” es la masa original de pellets, y “cenizas” es la fracción másica de cenizas en la muestra.

Las expresiones anteriormente deducidas componen un sistema de ecuaciones que consta de tres ecuaciones diferenciales (12, 13 y 14) y dos ecuaciones algebraicas (19 y 20). El sistema se puede resolver con el fin de predecir la variación de las concentraciones de C<sub>p</sub>, [CO]<sup>#</sup>, C y NO<sub>x</sub> durante los experimentos realizados con cada una de las cuatro muestras.

En el modelo cinético hay seis parámetros desconocidos (k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub>, n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub>) además de la concentración inicial de sitios activos (C<sub>p</sub>)<sub>0</sub> y [CO]<sub>0</sub><sup>#</sup>. Como (C<sub>p</sub>)<sub>0</sub> y [CO]<sub>0</sub><sup>#</sup> están condicionadas por las características de la muestra y su método de preparación, también se pueden considerar parámetros desconocidos.

Estos seis parámetros han sido optimizados para ajustar los datos calculados mediante el modelo (reducción de NO<sub>x</sub> y masa de muestra) a los obtenidos experimentalmente al monitorizar la concentración de NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub> durante los ensayos. Esta optimización se ha realizado minimizando la suma de los errores al cuadrado, es decir:

$$\min \sum_i \left[ \left( f_{m \text{ exp}}(t_i) - f_{m \text{ cal}}(t_i) \right)^2 + \lambda \cdot \left( \text{NO}_{x \text{ exp}}^{\text{red}}(t_i) - \text{NO}_{x \text{ cal}}^{\text{red}}(t_i) \right)^2 \right] \quad (21)$$

donde los subíndices “i” hacen referencia a los datos experimentales (“t<sub>i</sub>” es el tiempo al que ha sido tomado el valor experimental “i”) y “f<sub>m</sub>” hace referencia a la fracción másica calculada a partir de la ecuación (20). El subíndice “exp” hace alusión a los valores experimentales, y el subíndice “cal” hace alusión a los valores calculados. NO<sub>x</sub><sup>red</sup> es la cantidad de NO<sub>x</sub> reducida (NO<sub>x</sub><sup>red</sup> = (NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub> - NO<sub>x</sub>); λ es un parámetro introducido para que ambos términos de la ecuación (21) tengan el mismo peso en el ajuste.

Es importante mencionar que la masa de muestra total (valores experimentales y calculados) no corresponden exactamente con la masa de muestra en un momento dado. Hay que recordar que la pérdida de masa se determina integrando el CO<sub>2</sub> en la corriente de gases de salida y transformada en la cantidad equivalente de carbón perdida. Sin embargo, no se ha considerado el oxígeno que la muestra puede retener en su superficie como [CO]<sup>#</sup>, que incrementa el peso total de la muestra.

Como medida de la calidad del ajuste se ha introducido un coeficiente de variación [48] definido como:

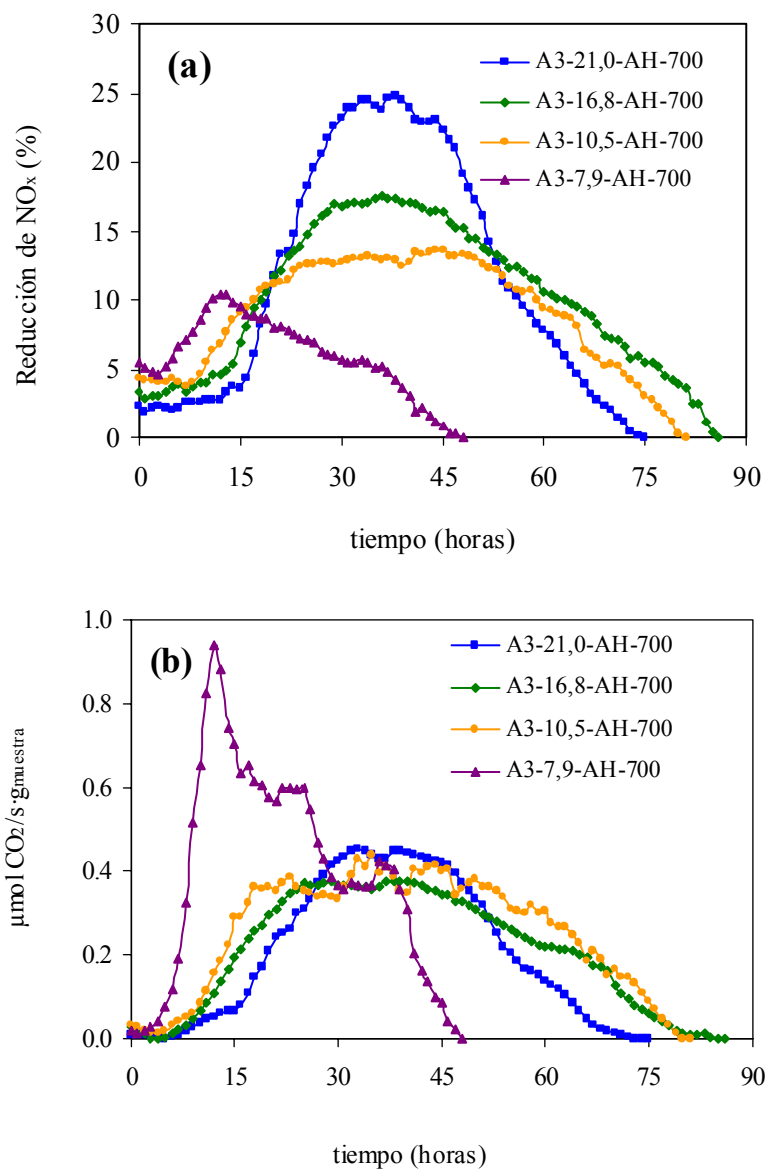
$$\text{C.V.}(\%) = \sqrt{\frac{\text{F.O.}}{N - P}} \cdot 100 \quad (22)$$

donde F.O. es la función objetivo calculada a partir de la ecuación (21), N es el número de valores experimentales y P el número de parámetros ajustables.

### **3.2. Discusión de los perfiles simulados y de los parámetros cinéticos obtenidos.**

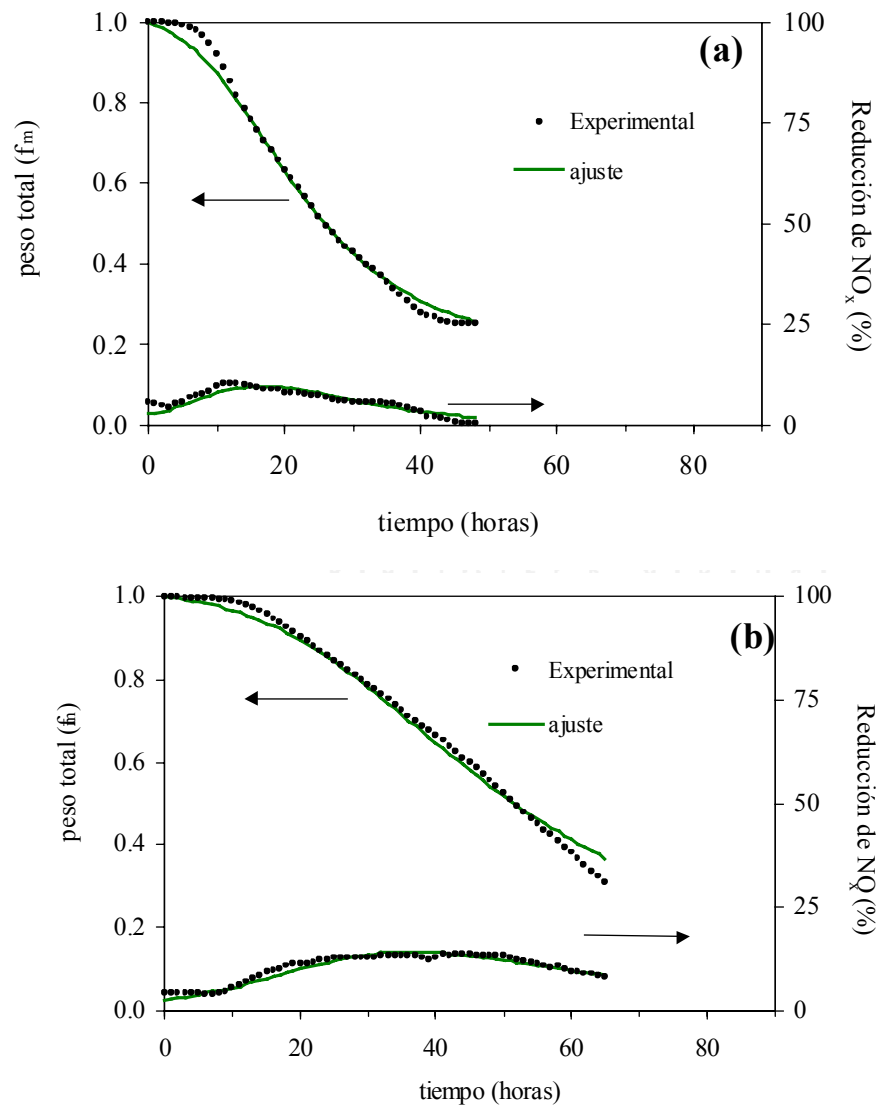
#### *3.2.1. Resultados de la simulación.*

Aunque ya se mostraron en el capítulo quinto, resulta conveniente para discutir los resultados de los ajustes cinéticos obtenidos con el modelo, tener presentes los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y de emisión de  $\text{CO}_2$  durante las  $\text{RI}_{\text{d}}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  realizados con las cuatro muestras con diferentes contenidos de potasio. Estos perfiles se presentan en la Figura 7.1:

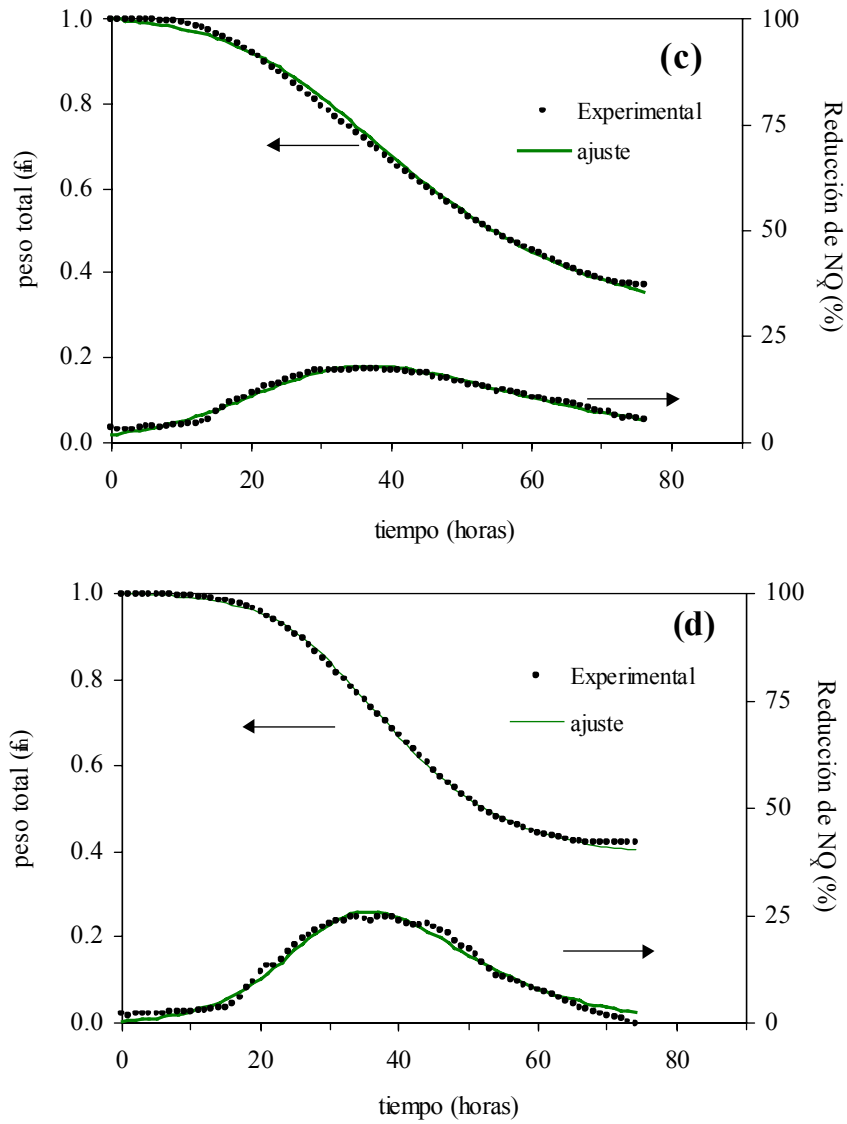


**Figura 7.1.** Reacciones Isotermas de larga duración. (a) Reducción de NO<sub>x</sub> y (b) caudal molar de CO<sub>2</sub>.

En la Figura 7.2 se han representado los ajustes realizados con el modelo cinético anteriormente desarrollado así como los datos experimentales obtenidos en las RI<sub>ld</sub>, concretamente, los porcentajes de reducción de NO<sub>x</sub> y la variación del peso, expresada en fracción másica, frente al tiempo para las cuatro muestras estudiadas.



**Figura 7.2a-b.** Reducción de  $\text{NO}_x$  y peso total (fracción másica) durante las  $\text{RI}_{\text{d}}$  a  $350^\circ\text{C}$ . (a) A3-7,9-AH-700, (b) A3-10,5-AH-700.



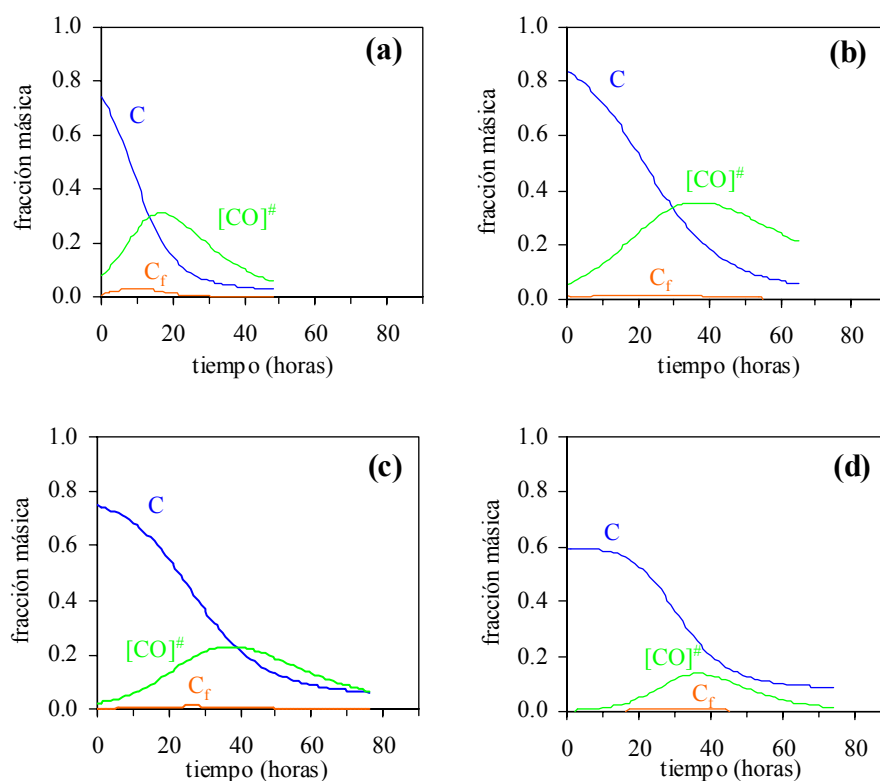
**Figura 7.2c-d.** Reducción de  $\text{NO}_x$  (%) y peso total (fracción másica) durante las  $\text{RI}_{\text{Id}}$  a  $350^\circ\text{C}$ . (c) A3-16,8-AH-700 y (d) A3-21,0-AH-700.



Los resultados de la simulación representados en la Figura 7.2 con líneas verdes, muestran una buena concordancia con los datos experimentales (símbolos), indicando que se obtiene una descripción adecuada de los datos con el modelo propuesto. Sólo se observan ciertas desviaciones al comienzo y al final de los experimentos. La causa de las desviaciones al inicio de las reacciones podría ser debida a que transcurren en condiciones de subgasificación. De hecho, la emisión de  $\text{CO}_2$  es muy pequeña durante las primeras horas de reacción, ocasionando un aumento de la población de complejos carbono-oxígeno en la muestra. Esta etapa presenta una dificultad intrínseca para ser simulada por este modelo, debido a que se produce conversión de  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_x$ , más o menos importante según la muestra, y sin embargo, la evolución de productos oxigenados es muy pequeña.

Por otro lado, también hay desviaciones apreciables al final de los experimentos, lo que podría deberse a que el modelo no simula correctamente los datos experimentales cuando los contenidos de carbón son pequeños y, consecuentemente, los de cenizas son muy altos. En la literatura se describen diferentes efectos como la quimisorción de  $\text{O}_2$  en determinadas cenizas en estas condiciones [49]. Por esta razón, las simulaciones sólo se han representado hasta un determinado tiempo de reacción, próximo al final de los experimentos, tal y como se aprecia observando la Figura 7.1.

Para completar la información aportada por la Figura 7.2, en la Figura 7.3 se muestran las fracciones másicas de  $C_p$ ,  $[\text{CO}]^\#$  y  $C$  durante los cuatro ensayos, obtenidas a partir de la simulación.



**Figura 7.3.** Predicción de la variación de la fracción másica de las diferentes especies de carbón C,  $C_f$  y  $[CO]^\#$  durante las  $RI_{ld}$  a  $350^\circ C$ : (a) A3-7,9-AH-700, (b) A3-10,5-AH-700, (c) A3-16,8-AH-700 y (d) A3-21,0-AH-700.

Esta figura se debe interpretar teniendo en cuenta que la suma de todas las especies de carbón de una muestra representadas ( $C$ ,  $C_f$  y  $[CO]^\#$ ) en cada momento de reacción, más las cenizas de esa muestra, también expresadas en fracción másica, es la fracción másica total de muestra en dicho momento (expresada en referencia a la masa inicial empleada en el ensayo). Dicha fracción másica total fue representada en la Figura 7.2. Las imprecisiones de este balance de materia, en determinados casos o intervalos de reacción, deben ser atribuidas principalmente a limitaciones del dispositivo experimental en la monitorización del dióxido de carbono emitido durante tiempos de reacción tan

prolongados. A pesar de estas limitaciones, la simulación de la fracción másica de C,  $C_f$  y  $[CO]^\#$  permite obtener interesante información sobre el transcurso de las reacciones.

El modelo predice que la proporción de sitios activos  $C_f$  durante la reacción es muy pequeña comparada con la de complejos  $[CO]^\#$ . Esta predicción es consistente con la idea de que las especies  $C_f$  son altamente reactivas, y se pueden definir como “posiciones” con un tiempo de vida corto [19,39,41,44] que serán rápidamente transformados en  $[CO]^\#$ , con un tiempo de vida mucho mayor. La relación  $C_f/[CO]^\#$  es baja en todas las muestras, indicando que la gasificación está dominada por la desorción lenta de los relativamente estables complejos oxigenados superficiales. El máximo valor de población de  $C_f$  se alcanza con la muestra A3-7,9-AH-700 (0,04 a las diez horas, expresado en fracción másica). Este punto coincide con un acusado pico de emisión de  $CO_2$ , pero no con un consumo importante de  $NO_x$ , por lo que, tal y como se discutió en el capítulo anterior, podría deberse a una importante contribución de ataque de  $O_2$  a estas posiciones  $C_f$  [45]. En referencia a los perfiles de  $[CO]^\#$ , en la muestra A3-7,9-AH-700, la máxima población se alcanza tras 16 horas de reacción. Por el contrario, el resto de muestras, (que presentan comportamientos más similares respecto a las conversiones de  $NO_x$  y emisión de  $CO_2$ ), muestran un máximo en la formación de  $[CO]^\#$  en torno a 34-36 horas, coincidiendo con la zona de máxima reducción de  $NO_x$ .

A modo de resumen, se puede concluir que las predicciones hechas por el modelo cinético respecto a la variación de las concentraciones de las diferentes especies de carbón involucradas en la reacción  $NO_x$ -carbón tienen sentido físico, están en concordancia con la visión global que se tiene de dicha reacción y son coherentes con las conclusiones a las que han llegado otros autores a partir de observaciones experimentales [19,25,39].

### 3.2.2. Parámetros cinéticos obtenidos.

Llegado este punto, es importante remarcar que no hay datos cinéticos en la literatura sobre las etapas elementales de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada llevada a cabo en presencia de oxígeno, por lo que no es posible realizar comparaciones en este sentido.

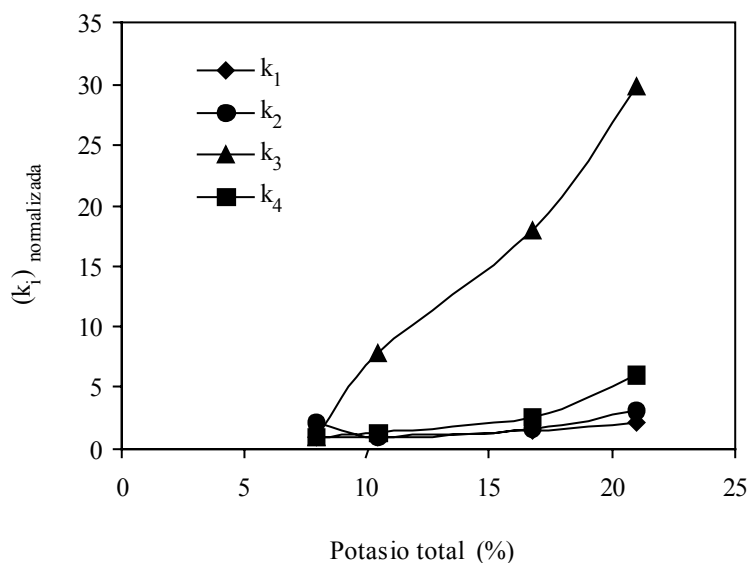
En la Tabla 7.1 se incluyen las constantes de velocidad de las etapas elementales ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  y  $k_4$ ) para las cuatro muestras estudiadas, las concentraciones iniciales de sitios activos ( $C_p)_0$  y de complejos  $[\text{CO}]_0^\#$  estimadas en cada caso, los coeficientes estequiométricos  $n_1$  y  $n_2$  (que aparecen en las ecuaciones R2 y R4 respectivamente) y las funciones objetivo y los coeficientes de variación.

**Tabla 7.1.** Parámetros obtenidos mediante la simulación.

Muestra	A3-7,9-AH-700	A3-10,5-AH-700	A3-16,8-AH-700	A3-21,0-AH-700
$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	1,241	1,178	1,715	2,439
$k_2$ ( $\text{h}^{-1}$ )	0,0821	0,0385	0,0611	0,121
$k_3$ ( $\text{l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$3,26 \cdot 10^7$	$2,57 \cdot 10^8$	$5,88 \cdot 10^8$	$9,72 \cdot 10^8$
$k_4$ ( $\text{l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$3,50 \cdot 10^8$	$4,53 \cdot 10^8$	$9,05 \cdot 10^8$	$2,12 \cdot 10^9$
$n_1$	4,36	4,28	3,88	3,46
$n_2$	1,00	2,00	2,93	2,63
$[\text{CO}]_0^\#$	0,0824	0,0487	0,0212	0,0019
$(C_p)_0$	0,0054	0,0141	0,0020	0,0014
F.Objetivo ( $\lambda=5$ )	0,0706	0,0655	0,0221	0,0549
C.V. (%)	4,33	3,36	1,79	2,86

Debido a la discordancia de unidades, sólo es posible comparar en valores absolutos  $k_1$  con  $k_2$  y  $k_3$  con  $k_4$ .  $k_1$  es dos órdenes de magnitud mayor que  $k_2$  en la mayoría de los casos, indicando que la constante de velocidad de la etapa de quimisorción de oxígeno (vía catalizador o vía ataque directo a posiciones  $C_p$ ), es superior a la constante de velocidad correspondiente a la evolución de  $CO_2$  por descomposición directa de complejos carbono-oxígeno (R2). Por otro lado,  $k_3$  y  $k_4$  son de similar orden de magnitud, presentando diferencias sólo en la muestra A3-7,9-AH-700 donde  $k_4$  es un orden de magnitud mayor que  $k_3$ . Hay que recordar que, tal y como se discutió anteriormente, durante el experimento realizado con esta muestra, la gasificación se produce con una importante contribución de ataque directo del oxígeno, y posiblemente también del  $NO_x$ , a la superficie del carbón, lo que podría explicar este hecho.

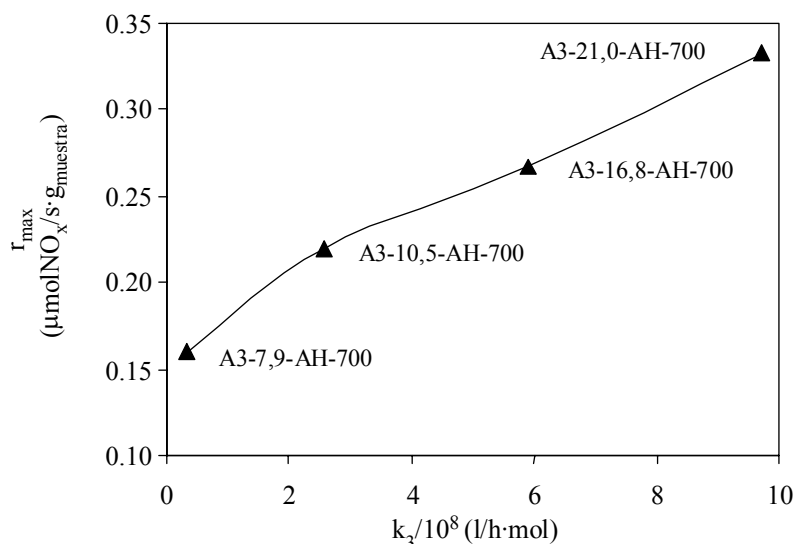
Con el fin de poder representar conjuntamente las constantes cinéticas de velocidad en función del porcentaje de potasio de las muestras, éstas se han normalizado dándole un valor arbitrario de 1 a la menor constante de cada serie. Los resultados correspondientes se muestran en la Figura 7.4.



**Figura 7.4.** Constantes cinéticas de velocidad normalizadas de las diferentes etapas de reacción en función del potasio total de las muestras.

Tal y como se aprecia claramente, la cantidad de potasio afecta principalmente a  $k_3$ , sin que el resto de constantes se vean modificadas sustancialmente. Esto podría explicar el aumento de la selectividad de este tipo de muestras hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  frente a la combustión con oxígeno al aumentar el contenido de catalizador [45].

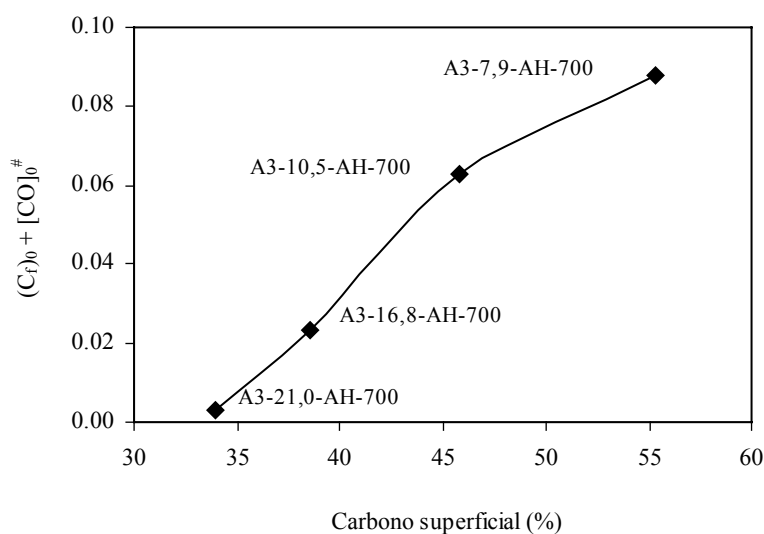
Para profundizar en este aspecto, en la Figura 7.5 se han representado los valores de máxima velocidad de reacción para la reducción de  $\text{NO}_x$  extraídos de las  $\text{RI}_d$  (y expresados en  $\mu\text{moles NO}_{x \text{ reducidos}}/\text{s}\cdot\text{g}_{\text{muestra}}$ ) en función de la constante  $k_3$ .



**Figura 7.5.** Velocidad máxima de reducción de  $\text{NO}_x$  en  $\text{RI}_{\text{d}}$  a  $350^\circ\text{C}$  en función de la constante  $k_3$ .

Tal y como se observa en la Figura, existe una clara relación entre la máxima velocidad de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzada en las  $\text{RI}_{\text{d}}$  a  $350^\circ\text{C}$  y la constante de reacción  $k_3$  correspondiente a la etapa R3 del modelo, en la que presumiblemente participa el catalizador quimisorbiendo disociativamente los óxidos de nitrógeno y transfiriendo el oxígeno a un sitio  $C_f$  de la superficie del carbón. Estas observaciones parecen indicar que el aumento de la cantidad de potasio en los pellets está relacionada con el aumento de la velocidad máxima de reducción de  $\text{NO}_x$  debido a que se favorece su quimisorción.

Otros parámetros estimados tras llevar a cabo la simulación son las concentraciones iniciales de sitios activos y de complejos carbono-oxígeno,  $(C_f)_0$  y  $[\text{CO}]_0^\#$  respectivamente. Dichos parámetros se han tratado de relacionar con algunas características de las muestras pudiéndose afirmar que la concentración de estas especies depende principalmente de la concentración superficial de carbono, determinada mediante XPS. En la Figura 7.6 se muestra la correlación existente en las cuatro muestras estudiadas.



**Figura 7.6.** Representación de  $(C_f)_0 + [CO]_0^{\#}$  en función del porcentaje (en peso) de carbono superficial de las muestras.

Obviamente, al aumentar el porcentaje de potasio superficial disminuye la concentración de carbón. Esto es lógico pues todas las muestras están preparadas a partir de un mismo carbón mineral y mediante un mismo procedimiento. El hecho de tener menor número de posiciones activas de carbono  $(C_f)_0$  y  $[CO]_0^{\#}$  parece deberse únicamente a la menor presencia de carbono en superficie debido a la concentración de potasio.

Finalmente, se deberían mencionar otros parámetros, también predichos por el modelo, más complicados de interpretar, en concreto los coeficientes estequiométricos  $n_1$  y  $n_2$  que acompañan a los  $C_f$  en las etapas R2 y R4 respectivamente. Aunque el mecanismo de descomposición de  $[CO]_0^{\#}$  (a partir de dichas etapas elementales) que origina la emisión de  $CO_2$  (de gran importancia para comprender los coeficientes obtenidos en el modelo) no se ha descrito completamente, se pueden hacer algunas observaciones en este sentido. Intuitivamente, la emisión de  $CO_2$  por descomposición



directa de complejos oxigenados (vía R2) podría proceder de la descomposición de complejos tipo lactona, cuya área de átomos adyacente afectados por la descomposición será mayor que la derivada de la desorción de CO<sub>2</sub> por interacción de NO (vía R4) con complejos tipo carbonilo, por ejemplo. Este tendencias esperadas corresponden con los mayores valores del parámetro  $n_1$  respecto a  $n_2$ .

#### 4.- CONCLUSIONES.

El proceso de reducción de NO<sub>x</sub> con pellets de carbón y potasio puede ser descrito mediante un modelo cinético de cuatro etapas, teniendo en consideración ciertas suposiciones justificadas en el trabajo. El modelo puede considerarse plausible en base a la buena simulación de los datos experimentales, concretamente, la reducción de NO<sub>x</sub> y la evolución de la conversión de carbón durante las RI<sub>d</sub> a 350°C de los diferentes pellets de carbón y potasio. Es importante resaltar que los parámetros cinéticos predichos por el modelo (constantes de velocidad y concentración inicial de sitios activos de carbón y complejos oxigenados superficiales) tienen sentido físico y resultan coherentes con los conocimientos que se tienen sobre el mecanismo de la reacción NO-carbón catalizada. Por otro lado, la evolución con el tiempo de los complejos oxigenados superficiales y los sitios activos de carbón siguen la tendencia general esperada, de acuerdo con la diferente reactividad mostrada por las muestras y sus correspondientes tiempos de vida. Los porcentajes de potasio influyen principalmente sobre la constante cinética de velocidad de la etapa de quimisorción de NO<sub>x</sub>, la cual explica el aumento de la selectividad con el contenido de catalizador mostrado por este tipo de muestras. Los principios generales asumidos para la reacción NO<sub>x</sub>-carbón parecen seguir siendo válidos en nuestras condiciones experimentales, y el proceso global está controlado por la lenta desorción de los relativamente estables complejos oxigenados superficiales. Por el contrario, los sitios activos de carbón C<sub>f</sub> presentan un tiempo de vida mucho más corto.

## APÉNDICE. MODELO DE FLUJO.

Para modelar un proceso químico como el estudiado en este trabajo, es importante conocer las características del flujo de gases reactivos en el interior del reactor. En procesos ingenieriles usualmente se consideran dos situaciones extremas: *Reactor Continuo en Tanque Agitado* (RCTA), donde todas las características dentro del reactor (concentraciones, temperatura y presión) en un determinado momento, se suponen que son iguales en todos sus puntos y equivalentes a los de la corriente de salida, y el *Reactor de Flujo en Pistón* (RFP), donde las características (temperatura, presión, etc.) en una determinada sección del reactor son las mismas pero pueden cambiar con la posición axial. Un flujo real como el empleado en este estudio se puede definir entre estas dos situaciones extremas. Sin embargo, para una determinada constante cinética, al disminuir el tiempo de residencia de los gases en el interior del reactor, la diferencia entre estos dos modelos disminuye. En la situación límite de un reactor diferencial, donde sólo se considera un diferencial de reacción, ambos modelos son equivalentes.

Considerando el sistema que estamos estudiando, este hecho se puede poner en evidencia desarrollando mediante series de Taylor en torno al punto cero las expresiones (16) y (19):

- Ecuación (16): RCTA

$$\frac{(\text{NO}_x)_0}{1+\tau k} \approx (\text{NO}_x)_0 - (\text{NO}_x)_0 \cdot k \cdot \tau + (\text{NO}_x)_0 \cdot k^2 \cdot \tau^2 + O(\tau^3) \quad (\text{a1})$$

- Ecuación (19): RFP

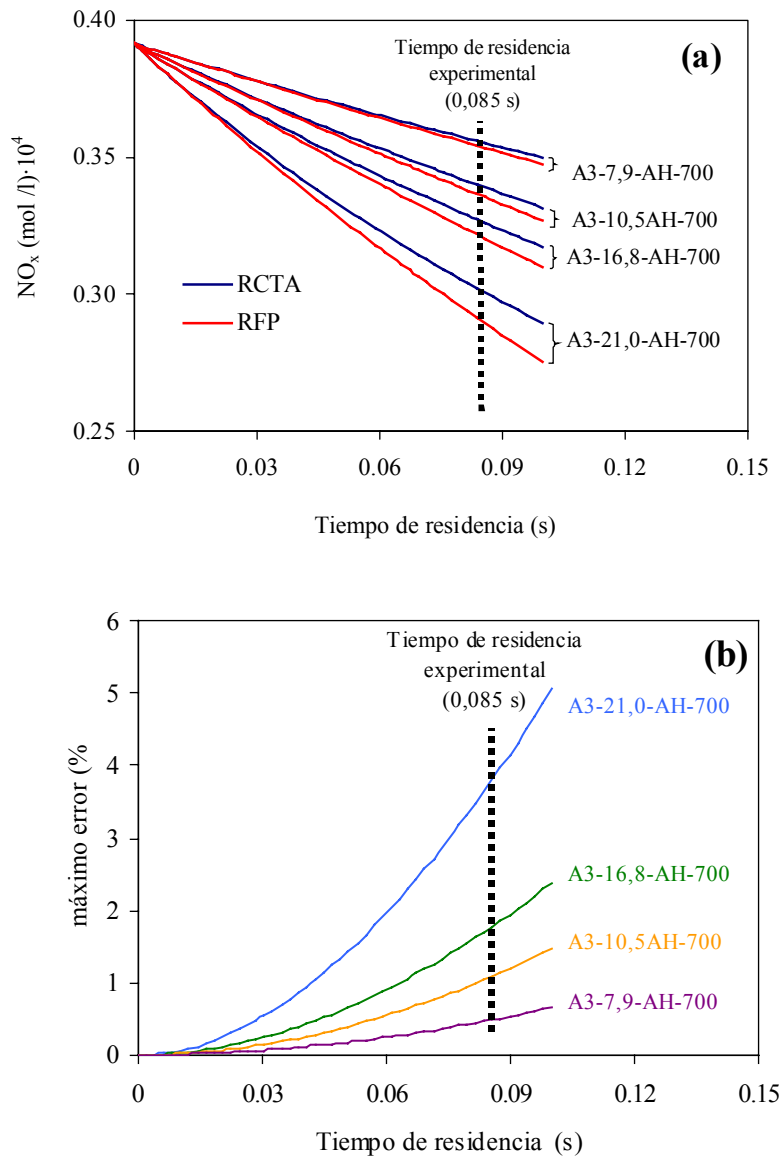
$$(\text{NO}_x)_0 \cdot \exp(-k \cdot \tau) \approx (\text{NO}_x)_0 - (\text{NO}_x)_0 \cdot k \cdot \tau + \frac{(\text{NO}_x)_0 \cdot k^2 \cdot \tau^2}{2} + O(\tau^3) \quad (\text{a2})$$

$$\text{donde } k = k_3^+ \cdot C_f + k_4^+ \cdot [\text{CO}]^\# \text{ en ambos casos} \quad (\text{a3})$$

Tal y como se observa comparando (a1) y (a2), los dos primeros términos de la serie son idénticos para ambos modelos. Las diferencias comienzan sólo en el tercer término.

Sin embargo, incluso para valores pequeños del tiempo de residencia, si el valor de “k” es lo suficientemente grande, los resultados serían significativamente diferentes. Por lo tanto es importante saber cual es el máximo error que se puede introducir asumiendo uno u otro modelo.

Las Figuras 7.7a-b muestran, respectivamente, la concentración de  $\text{NO}_x$  en la simulación considerando los modelos de RCTA y RFP y el máximo error cometido al emplear un modelo u otro en el peor de los casos (máxima concentración de  $[\text{CO}]^\#$  y  $C_f$  para cada experimento) en función del tiempo de residencia.



**Figura 7.7.** Concentración de  $\text{NO}_x$  (a) y máximo error (b) frente al tiempo de residencia en las condiciones más adversas. (Las líneas verticales indican el tiempo de residencia experimental).

Tal y como se observa en la Figura, el máximo error en las peores condiciones es de 3,84% aproximadamente, y corresponderá a la muestra A3-21,0-AH-700.

**5.- BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] L.K. Chan, A.F. Sarofin y J.M. Beér. *Comb. Flame* **52**, 37 (1983).
- [2] T. Shimizu, Y. Sazawa, T. Adschiri y T. Furusawa. *Fuel* **71**, 361(1992).
- [3] J.E. Johnsson. *Fuel* **73**, 1398 (1994).
- [4] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y J.M. Calo. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [5] I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu Y. Komatsubara y S. Ida. *Fuel* **64**, 1054 (1985).
- [6] W. Wang, S.D. Brown, C.J. Hindmarsch y M.K. Thomas. *Fuel* **73**, 1381(1994).
- [7] T. Furusawa, D. Kunii, A. Ogurna y N. Yamada. *Int. Chem. Eng.* **20**, 239 (1980).
- [8] W.F. Defroot y G.N. Richards. *Carbon* **29**, 179 (1991).
- [9] H. Teng, E. Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).
- [10] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Fuel* **76**, 475 (1997).
- [11] Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).
- [12] H.W. Edwards. *Air pollution and its control. AIChE Symposium Series* **68**, 91 (1972).
- [13] G. Bedjai, H.K. Orbach, F.C. Reisenfeld *Ind. Engng. Chem.* **50**, 1165 (1958).
- [14] G.G. De Soete. *Twenty-third Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1257 (1990).
- [15] Y. Tian. *Tesis doctoral*, Universidad de Essen, (1993).
- [16] S. Wongtanakitcharoen, T. Tatiyakiatisakun, T. Rirksomboon, R.Q. Long, S. Osuwan, P. Malakul y R.T. Yang. *Energy Fuels* **15**, 1341 (2001).
- [17] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J.Chem.Soc.,Chem Commun.* 1085 (1984).
- [18] Y. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* **78**, L1 (1991).

- [19] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [20] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [21] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).
- [22] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995).
- [23] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 540 (1995).
- [24] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 976 (1995).
- [25] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [26] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [27] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [28] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [29] H. Watts. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 93 (1958).
- [30] R.N. Smith, J. Swinehart y D. Lesnini. *J. Phys. Chem.* **63**, 544 (1959).
- [31] J.M. Levy, L.K. Chan, A.F. Sarofim y J.M. Beer. *Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, 111, (1981).
- [32] Y. Serpemen, H. Gobber y W.D. Deckwer. *Ger. Chem. Engng.* **6**, 168 (1983).
- [33] J. Schuler, H. Baumann y J. Klein. *4<sup>th</sup> International Conference on Coal Science*, 857, Amsterdam (1987).
- [34] J.E. Johnsson. *CHEC, Rep No 9003*, Marzo (1990).

- [35] M.M.A. Matos, F.J.M.A. Pereira y J.M.P. Ventura. *Fuel* **69**, 1435 (1990).
- [36] E.M. Suuberg, H. Teng y J.M. Calo *Twenty-third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1190 (1990).
- [37] G.Q. Lu y K.C. Toh. *Gas Sep. Pur.* **7**, 225 (1993).
- [38] P.J. Gray y D.D. Do. *Chem. Eng. Commun.* **125**, 109 (1993).
- [39] T. Suzuki, A. Kyotani y A. Tomita. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2840 (1997).
- [40] X. Chu y D. Schmidt. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1359 (1993).
- [41] Y.H. Li, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1 (1998).
- [42] A. Bueno López, J.A. Caballero Suárez y A. García García. "Analysis of the reaction conditions in the  $NO_x$  reduction process by carbon with a view to achieve high  $NO_x$  conversions. Residence time considerations". *Energy Fuels* **16**. En prensa (2002).
- [43] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [44] A. Bueno López, A. García García y A. Linares Solano. *Fuel Proc. Technol.* **77**, 301 (2002).
- [45] A. Bueno López, A. García-García, C. Salinas-Martinez de Lecea, C. McRae y C.E. Snape. *Energy Fuels* **16**, 997 (2002).
- [46] T.F. Edgar, D.M. Himmelblau, L.S. Lasdon. *Optimization of Chemical Processes*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series (2001).
- [47] J.A. Moulijn y F. Kapteijn. *Carbon* **33**, 1155 (1995).
- [48] D.M. Himmelblau. *Process Analysis Statistical Methods*, Wiley. Nueva York (1970).
- [49] R.M. Davidson. *Mineral effects in coal conversion*, Report N° ICTIS/TR22, IEA Coal Research, Londres (1983).

## CAPÍTULO 8

---

REDUCCIÓN DE NO CON PELLETS DE POTASIO/CARBÓN.  
INFLUENCIA DEL CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O Y SO<sub>2</sub>.



## 1.- INTRODUCCIÓN.

El control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  a la atmósfera generadas como consecuencia de la obtención de energía a partir de carbón y otros combustibles fósiles resulta fundamental para evitar los graves perjuicios que tienen estos gases sobre el medio ambiente y la salud humana [1-5]. Esto ha motivado un interés creciente por el desarrollo de tecnologías para la purificación de corrientes gaseosas de post-combustión. Entre éstas, la reducción de los óxidos de nitrógeno con carbón [6,7] parece ser una alternativa prometedora al empleo de amoníaco en los sistemas SCR habitualmente utilizados [8].

En este sentido, se han realizado numerosos estudios analizando la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón que han permitido conocer aspectos que resultan decisivos de cara a la posible utilización de materiales carbonosos para la reducción de los óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas. Así, por ejemplo, se ha demostrado que el oxígeno, gas habitualmente presente en concentración muy superior a los óxidos de nitrógeno en las corrientes gaseosas que se pretenden purificar (5-7 %  $\text{O}_2$  frente a 0,02-0,2 %  $\text{NO}_x$  en los gases emitidos en una central térmica [9]), favorece la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón, debido principalmente a la creación de grupos oxigenados en la superficie del carbón [10,11]. También se ha demostrado que el empleo de catalizadores metálicos adecuados permite disminuir la temperatura necesaria para que se produzca la reducción de los óxidos de nitrógeno [12-17] y favorece, en determinados casos como el del potasio, la selectividad hacia la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón respecto a la combustión con oxígeno [18,19].

Respecto a la influencia de la composición de la corriente gaseosa sobre la reacción  $\text{NO}$ -carbón, además del mencionado efecto del oxígeno, sólo se dispone de información sobre el efecto de la presencia de  $\text{CO}$ , existiendo un acuerdo unánime de que este gas favorece la reducción del  $\text{NO}$  debido a que el propio monóxido de carbono puede actuar como agente reductor [20,21]. No se conoce, sin embargo, el efecto que pueden tener otros gases como el dióxido de carbono y el vapor de agua, inevitablemente

presentes en cualquier corriente de post-combustión [22], o el dióxido de azufre, habitualmente presente en dichas corrientes en mayor o menor concentración en función del combustible utilizado. Sin embargo, con el objeto de emplear materiales de carbón en la reducción de  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas reales, resulta imprescindible conocer el efecto que tienen estos gases sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón, inquietud que ha sido puesta de manifiesto por diversos autores [23-24].

Debido al enfoque principalmente práctico que se ha pretendido dar al trabajo recogido en esta memoria de Tesis, este octavo capítulo está dedicado al estudio del efecto del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  sobre la capacidad de reducción de  $\text{NO}_x$  de los pellets de carbón mineral y potasio conformados con ácido húmico estudiados en capítulos precedentes, de demostrada eficiencia en atmósferas reactivas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ .

Los objetivos concretos del estudio que se presenta en este capítulo son:

- (i) Estudiar la reducción de  $\text{NO}_x$  con los pellets utilizados hasta el momento en esta memoria de Tesis, empleando atmósferas gaseosas que, además de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ , contienen otros gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{SO}_2$ . Se analizarán parámetros de interés como, por ejemplo, la selectividad hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto al consumo de carbón con otras especies oxidantes, la *ventana de reactividad* (intervalo de temperaturas en el que se produce reducción de  $\text{NO}_x$  sin que haya consumo apreciable de oxígeno), etc.
- (ii) Analizar desde un punto de vista fundamental las causas por las cuales los nuevos gases introducidos en la mezcla gaseosa reactiva,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ , pueden modificar el transcurso de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada por potasio.

## 2.- EXPERIMENTAL.

### 2.1. Preparación y caracterización de las muestras.

Todas las muestras utilizadas en este estudio han sido previamente empleadas en uno o varios de los capítulos precedentes dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales. Se han utilizado las muestras denominadas A3-7,9-AH-700, A3-10,5-AH-700 y A3-16,8-AH-700, todas ellas conformadas como pellets. El método de preparación se describió detalladamente en la sección 1.2 del tercer capítulo de la memoria. Con fines comparativos, también se ha empleado el carbón original A3 utilizado como precursor carbonoso, molturado en partículas con diámetros comprendidos entre 0,1 y 0,2 mm y sin conformar, pirolizado en similares condiciones que los pellets. Este pirolizado ha sido denominado A3-700.

En la Tabla 5.1 del quinto capítulo de esta memoria se incluyó el análisis elemental, el porcentaje de cenizas, las cantidades de potasio superficial y total y los rendimientos de pirólisis tanto del pirolizado A3-700 como de los tres tipos de pellets utilizados en este octavo capítulo. Del mismo modo, en el quinto capítulo de la memoria (Tabla 5.2) también se incluyó y discutió la caracterización textural de las muestras llevada a cabo mediante adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  a 77 y 273 K respectivamente.

### 2.2. Estudio de la reacción $\text{NO}_x$ -carbón en diferentes atmósferas reactivas.

Los ensayos de reducción de  $\text{NO}_x$  llevados a cabo en este capítulo, empleando mezclas gaseosas de diferente naturaleza, se resumen a continuación:

- *Reacciones a Temperatura Programada (RTP)* entre 25 y 750 °C. La velocidad de calentamiento ha sido de 10°C/min y la masa de muestra de 0,3 gramos.

- *Reacciones Isotermas de 2 horas de duración (RI<sub>2h</sub>)*. Se han estudiado varias temperaturas entre 350 y 550 °C. Las muestras (1 gramo) son inicialmente calentadas en atmósfera inerte hasta la temperatura de reacción a razón de 20°C/min.
- *Reacciones Isotermas de 1 hora de duración (RI<sub>1h</sub>) seguidas de un tratamiento de DTP in situ*: Las muestras son calentadas en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> hasta la temperatura de reacción (400°C). Una vez estabilizada dicha temperatura se permuta el gas inerte por la mezcla de gases reactiva, manteniendo la muestra en condiciones isotermas. Tras 1 hora de reacción se vuelve a permutar la mezcla reactiva por N<sub>2</sub> y, tras purgado del sistema, se aumenta la temperatura a razón de 10°C/min hasta un máximo de 900°C.
- *Reacciones Isotermas de larga duración (RI<sub>ld</sub>)*. En estos ensayos, las reacciones se han prolongado el tiempo necesario para que la materia carbonosa de la muestra se consuma por completo. Este tiempo varía según las condiciones de reacción. Se han realizado RI<sub>ld</sub> a 350 y 450°C, empleándose 0,5 gramos de muestra.

Todos los ensayos, tanto RTP como RI, han sido llevados a cabo empleando diferentes atmósferas gaseosas reactivas con uno o varios de los gases presentados en la Tabla 8.1, en las concentraciones indicadas. El flujo total de gas ha sido de 620 ml/min.

**Tabla 8.1.** Naturaleza y concentración de los gases utilizados en las diferentes mezclas gaseosas empleadas en este capítulo.

Gas	Concentración (%)
$\text{NO}_x$	0,2
$\text{O}_2$	5,0
$\text{CO}_2$	4,0
$\text{H}_2\text{O}$	2,0
$\text{SO}_2$	0,1

El dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo todos los ensayos, denominado R-AG (ver sección 2.2.1. del tercer capítulo de la memoria), consta de un horno para regular la temperatura del reactor en el que se encuentra la muestra, un panel de gases y cuatro controladores de flujo másico (para  $\text{N}_2$ , aire sintético,  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}_2$  o  $\text{SO}_2$ ), que permiten fijar la naturaleza y composición de la mezcla gaseosa reactiva. En las reacciones con vapor de agua, la mezcla gaseosa se hace pasar a través de un saturador a  $60^\circ\text{C}$  y la conducción hasta el reactor se mantiene calefactada a  $80^\circ\text{C}$ . La composición de la mezcla gaseosa tras la reacción se monitoriza mediante un sistema de analizadores específicos de gases NDIR-UV acoplados a la salida del reactor para la determinación de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

Adicionalmente, con el fin de estudiar la posible sulfatación del catalizador al emplear mezclas gaseosas que contienen  $\text{SO}_2$ , se ha monitorizado cualitativamente una reacción isoterma a  $350^\circ\text{C}$  mediante FTIR-in situ. Para ello se ha empleado un espectrofotómetro *Mattson* modelo *Infinet MI60* con accesorio de reflectancia difusa modelo *Collector* de *SpectraTech* sobre el que se ha instalado una cámara de ambiente controlado. En este caso, la concentración de los diferentes gases en la mezcla reactiva es equivalente a la utilizada en el dispositivo R-AG (Tabla 8.1).

### 2.3. Quimisorción de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>.

Se han realizado ensayos de quimisorción de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> en determinadas muestras y a diferentes temperaturas (250, 350 y 450 °C con CO<sub>2</sub> y 350 y 550 con SO<sub>2</sub>) mediante la técnica de termogravimetría, empleando un equipo *TG-Stanton Redcroft 780*. En estos ensayos, 20 mg de muestra aproximadamente se calientan en atmósfera inerte hasta la temperatura de quimisorción a razón de 20 °C/min y, una vez estabilizado el peso, se permuta el gas inerte por una corriente de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> o SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, según el caso. Dicha corriente se mantiene durante el tiempo necesario para conseguir de nuevo un peso constante, indicativo de que se ha alcanzado la saturación en las muestras.

### 2.4. Determinación cualitativa y cuantitativa del azufre en las muestras.

Se han determinado las cantidades totales de azufre en todas las muestras originales y tras reacción a 350 °C en diferentes atmósferas gaseosas con y sin SO<sub>2</sub>. Para llevar a cabo estas determinaciones se han empleado dos técnicas experimentales *ex-situ*: *Fluorescencia de Rayos X*, utilizando un equipo Philips (modelo PW1480) y *Análisis Elemental*, utilizado un equipo Carlo Erba Instruments (modelo EA 1108). Del mismo modo, las muestras originales y tras reacción en diferentes condiciones reactivas han sido caracterizadas cualitativamente mediante DRX, empleando un difractómetro de polvo 2002 Seifert.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Debido a que los efectos que ejercen la presencia de  $CO_2$  y  $H_2O$  sobre la actividad de las muestras de cara a la reducción de  $NO_x$  son notablemente diferentes a los ocasionados por el dióxido de azufre, este apartado dedicado a la presentación y discusión de resultados experimentales se ha subdividido en diferentes secciones claramente diferenciadas. En la primera de ellas, sección 3.1, se analiza el efecto que tienen el  $CO_2$  y el  $H_2O$  tanto separada como conjuntamente, empleando mezclas gaseosas que contienen  $NO_x/O_2/N_2$ ,  $NO_x/O_2/CO_2/N_2$ ,  $NO_x/O_2/H_2O/N_2$  y  $NO_x/O_2/CO_2/H_2O/N_2$ . En la segunda sección (sección 3.2) se analiza la influencia que tiene el  $SO_2$ , empleando mezclas gaseosas que contienen  $NO_x/O_2/N_2$  y  $NO_x/O_2/SO_2/N_2$ . En una tercera y última sección (sección 3.3) se discutirán algunos aspectos termodinámicos que permiten explicar las interacciones entre los distintos gases y el catalizador observadas en las secciones anteriores.

Antes de presentar y discutir los resultados experimentales de este estudio, resulta interesante tener presentes algunas propiedades fisicoquímicas de las moléculas empleadas en las diferentes mezclas gaseosas reactivas. Dichas propiedades se resumen en la Tabla 8.2 [25-28]:

**Tabla 8.2.** Propiedades fisicoquímicas de las moléculas que componen las diferentes mezclas gaseosas reactivas.

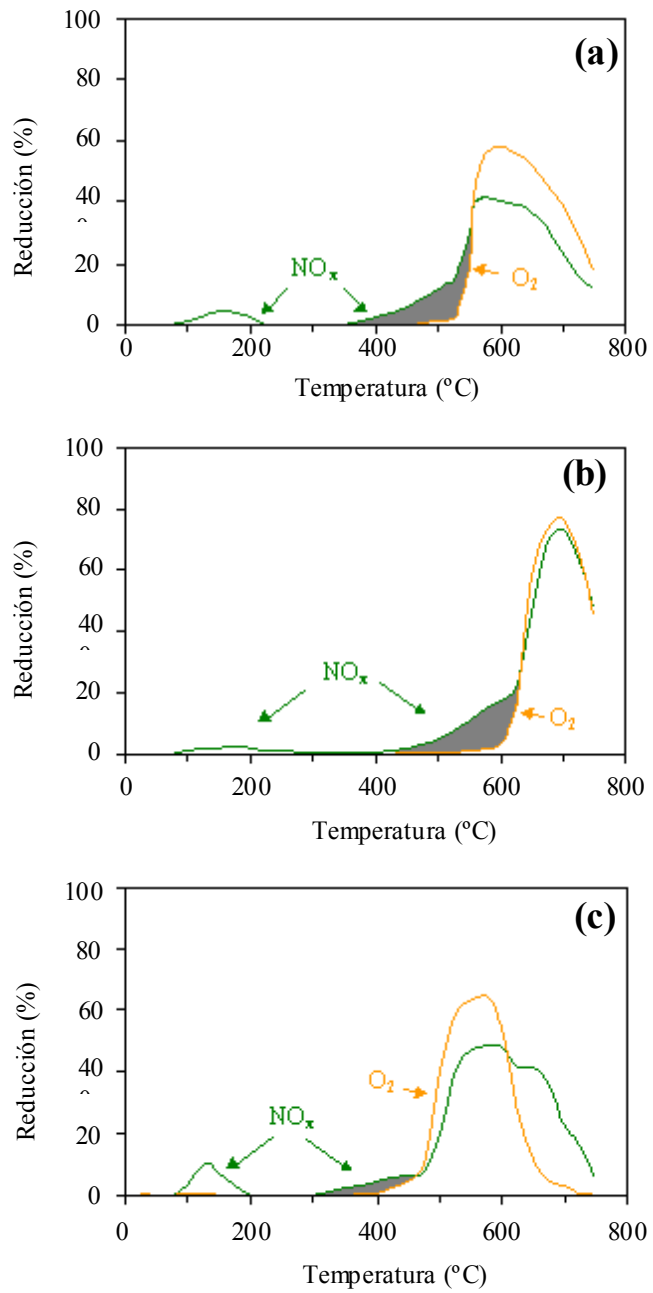
Gas	Orden de enlace	Longitud de enlace (Å)	Energía de enlace (kcal/mol)	Momento dipolar (D)
NO	2,5	1,150	149,9	0,159
NO <sub>2</sub>	1,75	1,197	112,0	0,316
O <sub>2</sub>	2	1,207	117,9	-
CO <sub>2</sub>	2	1,163	127,0	-
H <sub>2</sub> O	1	0,957	110,6	1,854
SO <sub>2</sub>	1,93	1,432	131,0	1,633

### 3.1. Efecto del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O

#### 3.1.1. Reacciones a temperatura programada (RTP).

En la Figura 8.1 se presentan las cantidades de NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> eliminadas de la corriente gaseosa, expresadas como porcentaje respecto a los niveles introducidos en el reactor, por la muestra A3-16,8-AH-700 durante las RTPs llevadas a cabo en tres atmósferas gaseosas reactivas: NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Figura 8.1a), NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Figura 8.1b) y NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> (Figura 8.1c).





**Figura 8.1.** Reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  durante las RTPs en diferentes atmósferas reactivas: (a)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ , (b)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  y (c)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ .

Tal y como se observa en la Figura, el comportamiento de la muestra en las tres atmósferas reactivas es cualitativamente similar. En los tres casos se pueden distinguir dos intervalos de temperatura en los que la eliminación de  $\text{NO}_x$  es apreciable. En un primer intervalo, entre 80 y 250 °C aproximadamente, se observa un pequeño consumo de  $\text{NO}_x$  más o menos acusado en función de la atmósfera reactiva. En el caso de la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  (Figura 8.1a), este fenómeno fue atribuido en el quinto capítulo de la memoria a la quimisorción disociativa sobre el catalizador, puesto que el pirolizado A3-700 libre de potasio no presenta esta zona de reducción a baja temperatura, en concordancia con las observaciones de M.J.Illán y col [17].

En un intervalo de temperaturas más elevado se observa una reducción de  $\text{NO}_x$  mucho más significativa acompañada de un importante consumo de oxígeno. En este intervalo de temperaturas, cuyo comienzo depende de la composición de la atmósfera reactiva, el carbón está siendo gasificado, tal y como se deduce de la importante emisión de  $\text{CO}_2$  detectada. Dichas emisiones de  $\text{CO}_2$  serán discutidas más adelante. Los niveles de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  alcanzan un máximo a 575 °C aproximadamente con las mezclas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  y  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  y a 675°C aproximadamente con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ , y sufren una importante disminución a continuación debida al consumo casi total de las muestras. Es importante destacar que la *ventana de reactividad* observada en Figura 8.1a, en la que se produce reducción de  $\text{NO}_x$  sin que haya consumo significativo de  $\text{O}_2$ , y que resulta de sumo interés desde el punto de vista de la posible aplicación práctica de este proceso, sigue existiendo en el caso de introducir  $\text{CO}_2$  (Figura 8.1b) y  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 8.1c) en la mezcla de gases reactiva, aunque se ve modificada por la presencia de estas especies adicionales. Las áreas marcadas en gris en la Figura indican el intervalo en el que el porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  es superior al de reducción de  $\text{O}_2$ .

En la Tabla 8.3 se presentan las temperaturas a las que comienzan la reducción de  $\text{NO}_x$  y de  $\text{O}_2$  en el régimen de temperaturas más elevado, así como las cantidades de  $\text{NO}_x$  eliminadas de la corriente de gases a baja temperatura en cada caso.

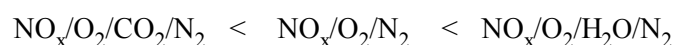
**Tabla 8.3.** Cantidades de  $\text{NO}_x$  eliminadas en el régimen de baja temperatura y temperaturas de comienzo del consumo de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  en el régimen de alta temperatura.

Atmósfera reactiva	$\text{NO}_x$ eliminado a baja $T^a$ (mg/gmuestra)	Ventana de reactividad	
		$T^a$ comienzo consumo $\text{NO}_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^a$ comienzo consumo $\text{O}_2$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$	2,0	325	475
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$	0,9	430	575
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	3,3	305	395

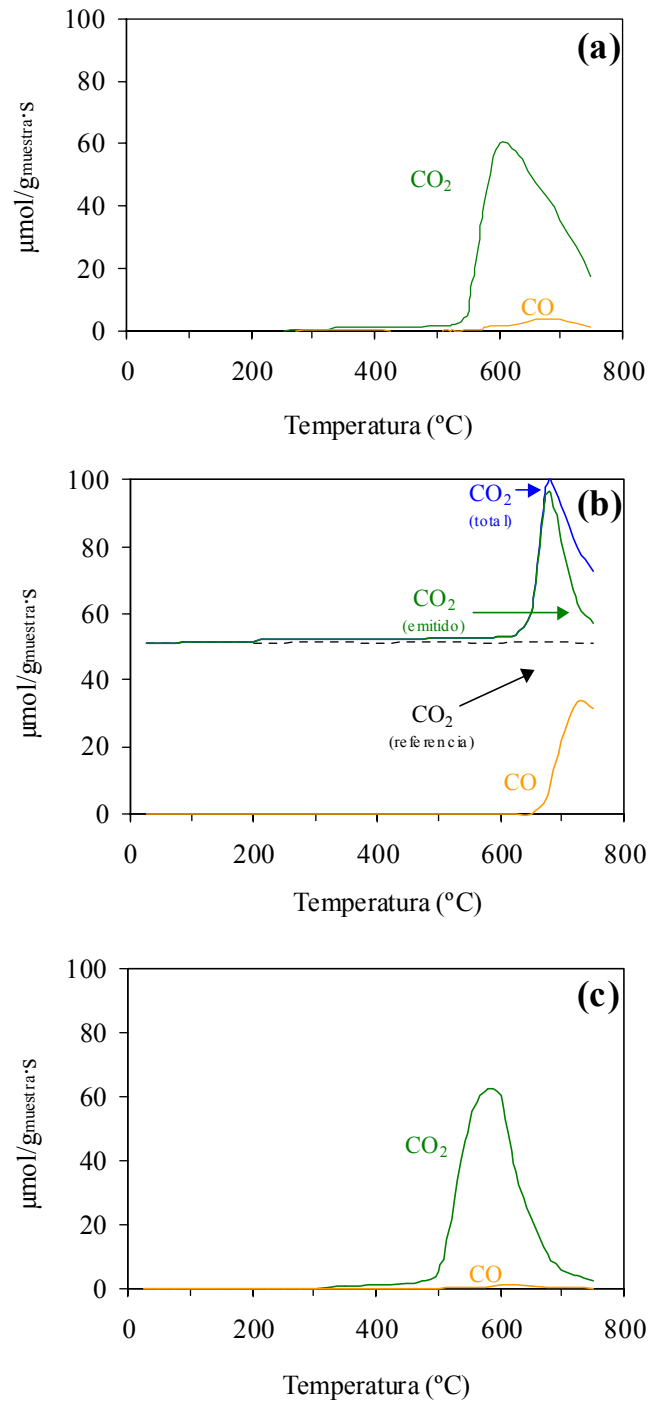
A partir de estos datos se deduce que la eliminación de  $\text{NO}_x$  a baja temperatura se ve parcialmente inhibida por la presencia de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa. Resulta razonable pensar que el  $\text{CO}_2$  compita con los óxidos de nitrógeno por los sitios activos del catalizador, lo que explicaría la disminución de la cantidad de  $\text{NO}_x$  eliminada de la corriente de gases. Hay que tener en cuenta la notable tendencia de los óxidos alcalinos a la carbonatación [25]. En el régimen de mayor temperatura, el  $\text{CO}_2$  también muestra este efecto “inhibidor” puesto de manifiesto por el desplazamiento de las temperaturas de comienzo del consumo de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  desde  $325^{\circ}\text{C}$  y  $475^{\circ}\text{C}$  a  $430^{\circ}\text{C}$  y  $575^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Las causas que originan este efecto inhibidor serán discutidas más adelante, aunque podrían estar relacionadas con la mencionada carbonatación total o parcial del catalizador.

En el caso del vapor de agua, sin embargo, la influencia es totalmente opuesta a la del  $\text{CO}_2$ . En primer lugar hay que señalar que la eliminación de  $\text{NO}_x$  a baja temperatura se ve favorecida por la presencia de vapor de agua. Hay que tener en cuenta que la coexistencia de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$  podría dar lugar a la formación de ácido nítrico sobre la muestra [26,29], especie con fuerte tendencia a oxidar al carbón [30]. Recientemente se ha comprobado, incluso, la formación de diferentes complejos nitrogenados en un carbón mineral tratado a  $100^\circ\text{C}$  con mezclas multicomponentes con  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [31]. Esto podría explicar el aumento de la quimisorción irreversible a baja temperatura.

En el régimen de temperaturas más elevado, la presencia de vapor de agua también aumenta la reactividad de la muestra, efecto puesto de manifiesto por la disminución de las temperaturas de comienzo de las reducciones de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ . Hay que tener en cuenta, sin embargo, que el punto de ebullición del  $\text{HNO}_3$  es de  $84^\circ\text{C}$  [28], por lo que no parece razonable pensar que esta especie esté formándose en el régimen de temperaturas más elevado. Tampoco cabe pensar en la presencia de  $\text{HNO}_3$  en la corriente de gases [27]. Sí hay que tener en consideración que la posible oxidación del carbón a baja temperatura puede haber aumentado la reactividad mismo. De cualquier modo, las causas que originan este claro efecto potenciador de la actividad del vapor de agua, al igual que el efecto inhibitor del  $\text{CO}_2$ , serán discutidas a lo largo del capítulo. A modo de resumen, el orden de reactividad de las tres atmósferas gaseosas analizadas es el siguiente:

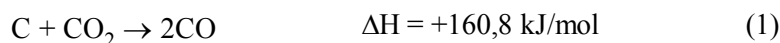


La información obtenida a partir de los perfiles mostrados en la Figura 8.1 puede completarse analizando la evolución de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  durante las RTPs. Los caudales molares de estos productos emitidos durante los experimentos llevados a cabo en cada una de las tres atmósferas gaseosas se presentan en la Figura 8.2.



**Figura 8.2.** Caudal molar de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  durante las RTPs en diferentes atmósferas reactivas: (a)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ , (b)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  y (c)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ .

Tanto en la reacción llevada a cabo con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  (Figura 8.2a) como en la realizada con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  (Figura 8.2c), el principal producto de la gasificación es  $\text{CO}_2$ , en concordancia con la hipótesis de que el CO se genera en carbonos situados en los límites de los planos gráficos y el de  $\text{CO}_2$  en sitios inorgánicos [32,33]. En la Figura 8.2b, correspondiente al ensayo realizado con la mezcla gaseosa  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ , se ha incluido una línea teórica denominada “ $\text{CO}_2$  (referencia)” que representa el nivel de  $\text{CO}_2$  en la corriente de gases introducida en el reactor. Por lo tanto, la emisión de  $\text{CO}_2$  correspondiente a la gasificación del carbón de la muestra presenta niveles superiores al de dicha referencia. Al contrario de lo observado en la Figura 8.2a y 8.2c, durante la RTP realizada introduciendo  $\text{CO}_2$  en la mezcla gaseosa (Figura 8.2b), se observa una importante evolución de CO que comienza a  $660^\circ\text{C}$ , atribuible a que, a partir de dicha temperatura, el  $\text{CO}_2$  es capaz de gasificar al carbón mediante la reacción:



Esta reacción, al igual que las reacciones de gasificación con otras especies gaseosas oxidantes, es sabido que es catalizada por compuestos de metales alcalinos como óxidos o carbonatos [34].

Se puede asumir, por lo tanto, que se está produciendo gasificación con  $\text{CO}_2$ , proceso inverso a la conocida reacción de Boudouard [35],



porque se observa CO como producto de reacción, lo que no ocurre en las atmósferas gaseosas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  y  $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ . Si se asume la estequiometría deducida de la

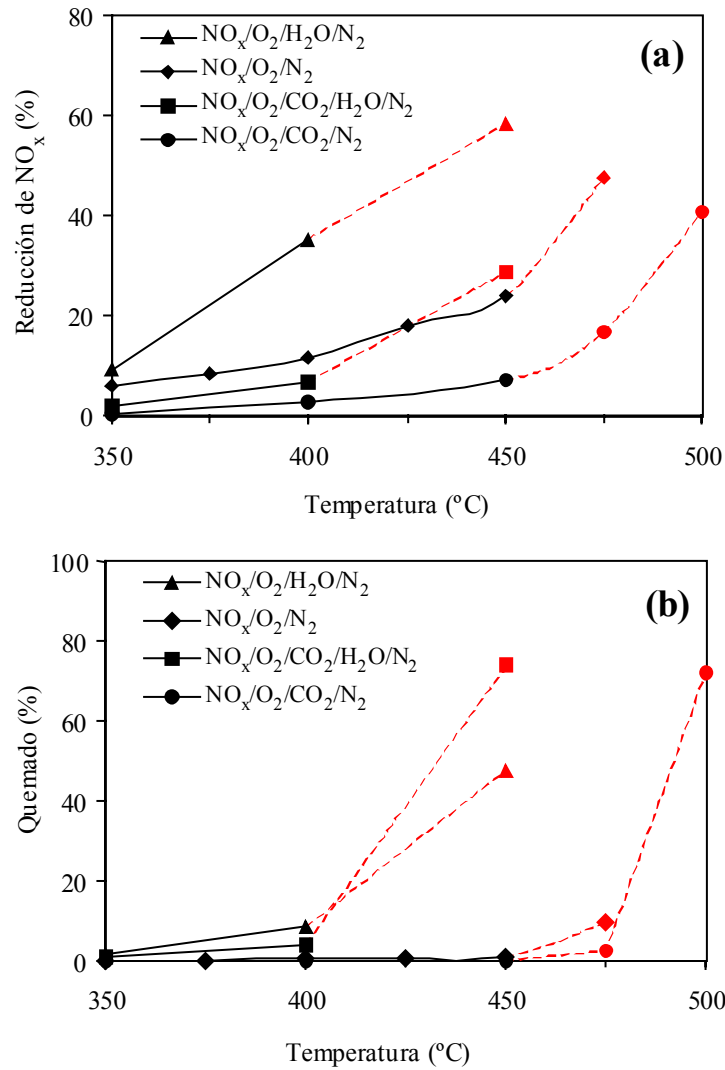
reacción de Boudouard, puede estimarse el  $\text{CO}_2$  total generado por la reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ . La línea azul de la Figura 8.2b corresponde al  $\text{CO}_2$  total determinado de este modo.

$$\text{CO}_2 \text{ (total)} = \text{CO}_2 \text{ (emitido)} + 1/2 \text{CO} \text{ (emitido)} \quad (3)$$

### 3.1.2. Reacciones Isotermas de dos horas ( $\text{RI}_{2h}$ ).

Se han llevado a cabo reacciones isotermas de dos horas de duración empleando la misma muestra usada en las RTPs previamente discutidas (A3-16,8-AH-700). Hay que recordar que esta muestra fue la que permitió reducir las mayores cantidades de  $\text{NO}_x$  (2,0  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a  $350^\circ\text{C}$ ) en atmósferas con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  [36,37]. Como mezclas gaseosas reactivas para realizar las  $\text{RI}_{2h}$  también se han empleado las tres estudiadas en las RTPs y, además, una cuarta atmósfera con  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con el fin de analizar el efecto conjunto que ejercen el dióxido de carbono y el vapor de agua sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón. Se han realizado  $\text{RI}_{2h}$  entre  $350$  y  $500^\circ\text{C}$ , intervalo de temperaturas que se sitúa dentro de la “ventana de reactividad” observada en la RTP realizada con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ . El intervalo de temperaturas sugerido para la aplicación práctica de este proceso de purificación de gases ( $350$ - $450^\circ\text{C}$ ) se encuentra dentro del estudiado mediante las reacciones isotermas [38,39].

En la Figura 8.3 se presentan los porcentajes de reducción de  $\text{NO}_x$  (Figura 8.3a) y los porcentajes de quemado (Figura 8.3b) alcanzados tras las dos horas de experimento. Hay que señalar que, debido a la exotermicidad de la reacción de combustión directa del carbón con oxígeno, hay experimentos en los que se observan aumentos más o menos acusados de la temperatura. Los símbolos correspondientes a los porcentajes de reducción y de quemado alcanzados en estos experimentos que transcurren en régimen no isotermo se han marcado en la Figura 8.3 en color rojo.



**Figura 8.3.**  $\text{RI}_{2\text{h}}$  en diferentes atmósferas reactivas. (a) Reducción de  $\text{NO}_x$  y (b) Quemado.

Independientemente de la atmósfera gaseosa utilizada, el porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  transcurridas las dos horas de reacción aumenta con la temperatura. Esto está en concordancia con el estudio presentado en el quinto capítulo de la memoria realizado con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  en el que se discutió detalladamente el efecto de la temperatura sobre la reducción de  $\text{NO}_x$ .

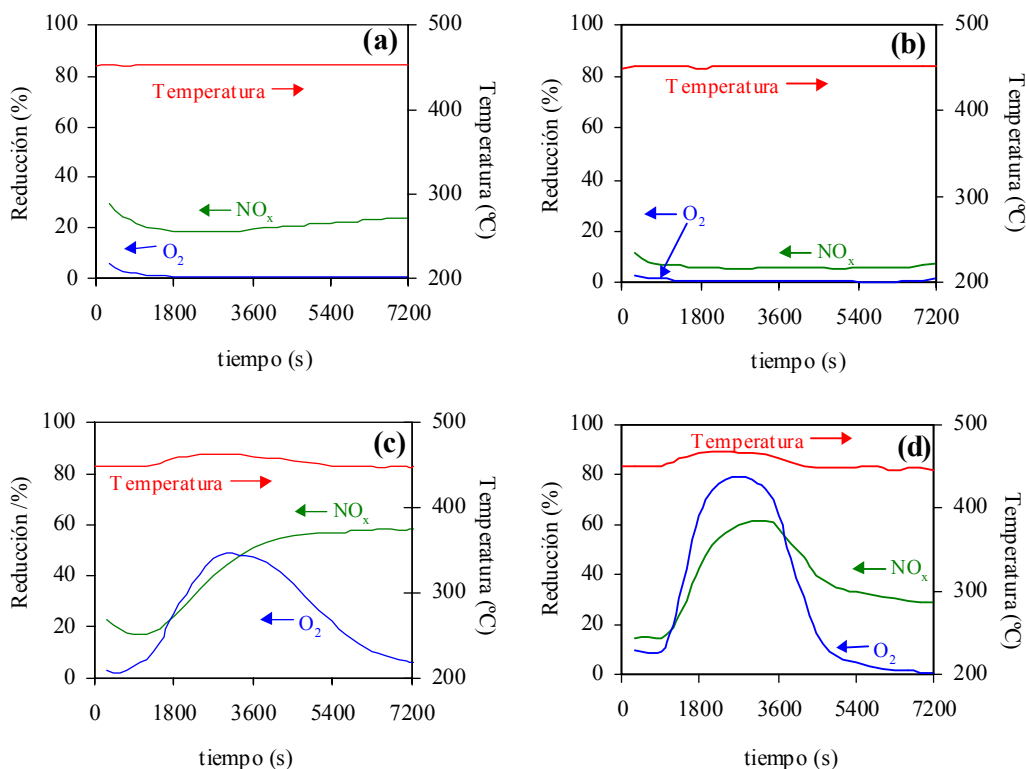


Los bajos porcentajes de quemado (símbolos en negro) observados en la Figura 8.3b en gran parte de los ensayos, independientemente de la atmósfera gaseosa empleada, también están en concordancia con los resultados previos, y parecen indicar que la muestra sigue siendo efectiva incluso en las mezclas gaseosas multicomponente estudiadas en este capítulo. Tal y como se observa en la Figura 8.3b, sólo se alcanzan quemados importantes en aquellos ensayos en los que se produce el aumento incontrolado de la temperatura (símbolos en rojo).

A pesar de las similitudes mencionadas, hay claras diferencias entre las reducciones alcanzadas en las diferentes atmósferas gaseosas que cabe destacar. En concordancia con lo observado en las RTPs, la muestra aumenta su capacidad de reducir  $NO_x$  cuando hay vapor de agua en la mezcla gaseosa ( $NO_x/O_2/H_2O/N_2$ ), efecto existente a todas las temperaturas estudiadas. Del mismo modo, al emplear la mezcla  $NO_x/O_2/CO_2/N_2$  las reducciones alcanzadas tras las dos horas de reacción son menores que con la mezcla  $NO_x/O_2/N_2$ , en concordancia con el efecto inhibitor del  $CO_2$  descrito en los experimentos de Reducción a Temperatura Programada.

En los ensayos llevados a cabo con la mezcla  $NO_x/O_2/CO_2/H_2O/N_2$  parece haber un efecto conjugado de la inhibición generada por el  $CO_2$  y del aumento de la reactividad inducido por el vapor de agua. Esto ocasiona que los porcentajes de reducción se asemejen a los alcanzados con la mezcla  $NO_x/O_2/N_2$  tomada como referencia, intermedios entre los niveles obtenidos con  $NO_x/O_2/CO_2/N_2$  y con  $NO_x/O_2/H_2O/N_2$ . Sin embargo, los grados de quemado alcanzados con la mezcla gaseosa que contiene todos los componentes son más elevados a cualquier temperatura que si la reacción se realiza con  $NO_x$  y  $O_2$  exclusivamente, lo que indica que la selectividad hacia la reducción de  $NO_x$  está disminuyendo debido a la presencia de estos dos gases adicionales.

Para completar la información obtenida a partir de las  $RI_{2h}$ , resulta interesante analizar los perfiles de consumo de  $NO_x$  y  $O_2$  durante los experimentos realizados a  $450^\circ C$  en las cuatro atmósferas gaseosas reactivas. Estos perfiles, así como la temperatura monitorizada durante los ensayos, se incluyen en la Figura 8.4.



**Figura 8.4.** Reducción de  $NO_x$  y  $O_2$  y temperatura monitorizada durante las  $RI_{2h}$  en diferentes atmósferas reactivas: (a)  $NO_x/O_2/N_2$ , (b)  $NO_x/O_2/CO_2/N_2$ , (c)  $NO_x/O_2/H_2O/N_2$  y (d)  $NO_x/O_2/CO_2/H_2O/N_2$ .

Tal y como se observa en la Figura, las curvas que reflejan las reducciones de  $NO_x$  y de  $O_2$  son claramente diferentes en los ensayos llevados a cabo en las dos atmósferas reactivas que no contienen vapor de agua (Figuras 8.4a y 8.4b) y en las dos que sí contienen esta especie (Figuras 8.4c y 8.4d). En ausencia de vapor de agua, la

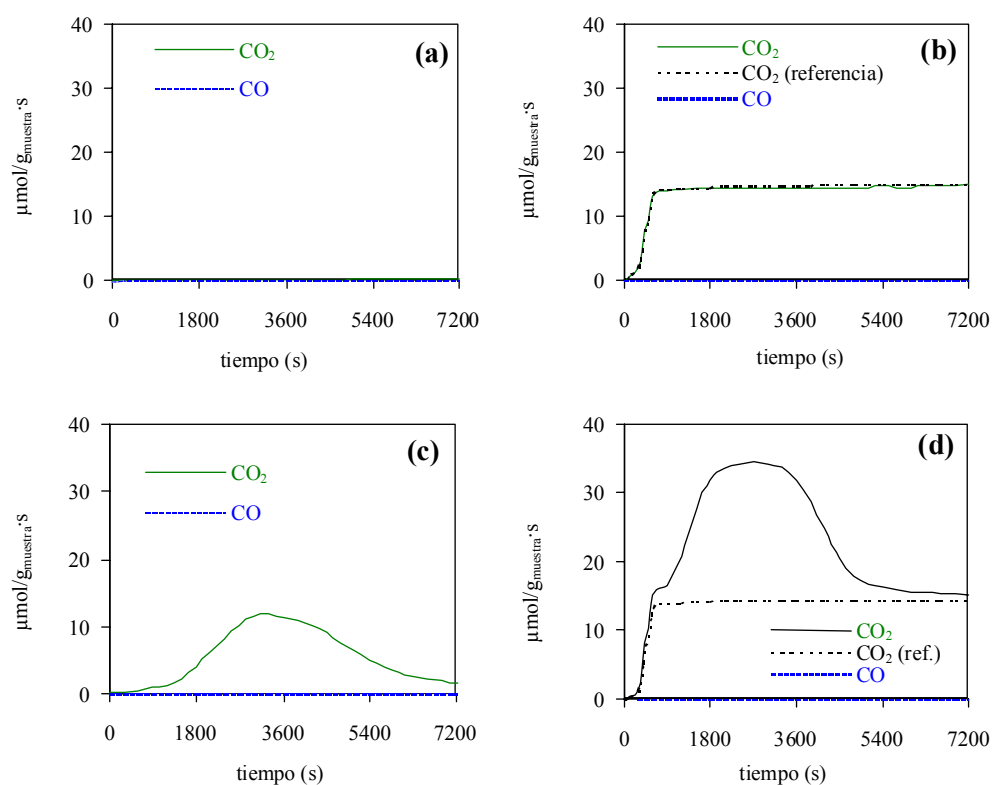
reducción de  $\text{NO}_x$  presenta un nivel aproximadamente constante durante las dos horas de reacción, siendo menor en la Figura 8.4b debido al mencionado efecto inhibitor del  $\text{CO}_2$ . En estos dos casos no se observa consumo significativo de oxígeno y la temperatura permanece estable durante todo el experimento.

En los dos ensayos en los que hay vapor de agua en la corriente gaseosa, sin embargo, se aprecia un aumento importante tanto del consumo de  $\text{NO}_x$  como de  $\text{O}_2$  a los pocos minutos de comenzar la reacción, coincidiendo con un incremento incontrolado de la temperatura por encima de  $450^\circ\text{C}$ . Esto corrobora que la presencia de vapor de agua induce una mayor reactividad en la muestra. Hay que recordar que en el estudio presentado en el quinto capítulo de la memoria se determinó que la temperatura máxima a la que la muestra A3-16,8-AH-700 reacciona en modo isoterma con la atmósfera  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  está entre  $450$  y  $475^\circ\text{C}$ . Sin embargo, los resultados obtenidos con mezclas más complejas indican que cuando hay vapor de agua entre los gases reactivos este umbral térmico se encuentra a menores temperaturas.

También es importante recordar que previamente se ha relacionado el aumento incontrolado de la temperatura con el ataque directo del oxígeno a la superficie del carbón, es decir, se ha observado que dicho aumento se produce en aquellos casos en los que la vía directa de reacción es más importante que la ruta en la que participa el catalizador quimisorbiendo los gases y transfiriendo el oxígeno posteriormente al carbón. Al comparar los perfiles presentados en la Figura 8.4c y 8.4d se observa que, al haber  $\text{CO}_2$  en la mezcla reactiva (mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ), el aumento de la reducción de  $\text{NO}_x$  y, sobretodo, el incremento en la conversión de  $\text{O}_2$ , es mucho más acusado que si se emplea  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ . Esto está en concordancia con el mayor grado de quemado alcanzado en este experimento previamente mostrado en la Figura 8.3.b. Aunque este aspecto será analizado más adelante, este fenómeno podría estar relacionado con una

desactivación parcial del catalizador debido a la presencia de  $\text{CO}_2$ , lo que también explicaría el efecto inhibitorio originado por este gas a bajas temperaturas.

En referencia al análisis de la evolución de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en estos cuatro ensayos (Figura 8.5), los perfiles de estos gases llevan a conclusiones similares a la obtenidas a partir del análisis de los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ .



**Figura 8.5.** Evolución de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  durante las  $\text{RI}_{2h}$  a  $450^\circ\text{C}$  en diferentes atmósferas reactivas: (a)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ , (b)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ , (c)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  y (d)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ .

En los ensayos llevados a cabo en ausencia de vapor de agua (Figura 8.5a y 8.5b), la evolución de CO y  $\text{CO}_2$  es muy pequeña, lo que explica los bajos porcentajes de quemado alcanzados en estos experimentos (0,9 % y 0,0 % respectivamente). Sin embargo, cuando la mezcla de gases reactiva contiene vapor de agua (Figura 8.5c y 8.5d), se observa una importante evolución de  $\text{CO}_2$  coincidiendo con el aumento incontrolado de la temperatura y los elevados consumos de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  mostrados en la Figura 8.4. De nuevo se observa que, al emplear la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ , el máximo de evolución de  $\text{CO}_2$  aparece antes que cuando se utiliza  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ .

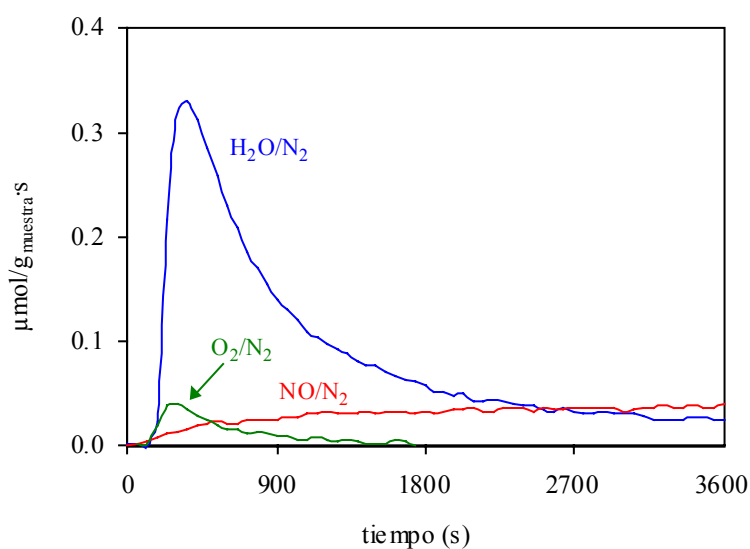
Es importante resaltar que en ningún caso se aprecian emisiones significativas de monóxido de carbono, lo que indica que la selectividad hacia la formación de  $\text{CO}_2$  observada en reacciones con mezclas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ , originada por la presencia de potasio, se mantiene incluso en mezclas gaseosas más complejas como las utilizadas en este estudio. Además, la ausencia de CO en los ensayos realizados introduciendo  $\text{CO}_2$  en la mezcla reactiva descarta la posibilidad de que el carbón esté siendo gasificado por dicho  $\text{CO}_2$  a esta temperatura mediante la inversa de la reacción de Boudouard. Esta reacción parece comenzar alrededor de  $700^\circ\text{C}$ , tal y como se observa en la correspondiente RTP (Figura 8.2b).

### 3.1.3. Reacciones Isotermas de 1 hora seguidas de DTP in situ.

Con el fin de analizar con mayor detalle las causas que originan las diferencias de comportamiento de los pellets en las distintas mezclas gaseosas reactivas estudiadas hasta el momento, se han llevado a cabo varios ensayos de Desorción a Temperatura Programada tras someter la muestra a diferentes tratamientos a  $400^\circ\text{C}$  en diferentes atmósferas de reacción. Se ha seleccionado esta temperatura en base a las ventanas de reactividad observadas en las RTPs, y a que es la máxima temperatura a la que no se origina aumento incontrolado de la temperatura en ninguna de las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ . Se han realizado

cuatro ensayos empleando mezclas  $\text{NO}/\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  respectivamente para el tratamiento a  $400^\circ\text{C}$ . De este modo se pretende evaluar el efecto que tienen el  $\text{NO}$ , el  $\text{O}_2$ , el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  aisladamente, y así tratar de dilucidar su comportamiento en mezclas multicomponentes.

En la Figura 8.6 se muestran los perfiles de evolución de  $\text{CO}_2$  durante los tratamientos a  $400^\circ\text{C}$ . Es importante señalar que en ningún caso se observa emisión apreciable de  $\text{CO}$ , en concordancia con los resultados previamente discutidos.



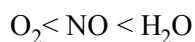
**Figura 8.6.** Evolución de  $\text{CO}_2$  durante el tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  en diferentes atmósferas gaseosas.

En los tres casos se observa emisión de  $\text{CO}_2$ , variando el perfil de evolución según el gas empleado en el tratamiento. Las cantidades totales emitidas, sin embargo, son sumamente pequeñas, no suponiendo en ningún caso un grado de quemado superior al 0,001% de la masa total de muestra.

Es importante resaltar las diferencias entre los tres perfiles mostrados en la Figura. En el caso del  $O_2$  se observa un pequeño pico inicial, cesando la evolución de  $CO_2$  al cabo de unos minutos. En el caso del  $NO$ , sin embargo, la pequeña evolución de  $CO_2$  aumenta progresivamente hasta alcanzar un nivel que se mantiene estable durante todo el tratamiento. Esta observación resulta paradójica teniendo en cuenta que se acepta que el oxígeno es una especie oxidante más reactiva frente al carbón que el  $NO$  [40] y, además, se encuentra en mucha mayor concentración. Esta mayor reactividad del  $NO$  observada en la Figura 8.6 podría ser atribuible, por lo tanto, al efecto catalítico del potasio. Tal y como se ha propuesto en la literatura [7], el efecto catalítico de los metales es consecuencia de un aumento de los sitios activos sobre los que pueden quimisorberse inicialmente los gases reactivos, para transferir posteriormente el oxígeno desde el catalizador a la superficie del carbón. Los resultados mostrados en la Figura 8.6 parecen indicar que dicho aumento de la quimisorción como consecuencia de la presencia de potasio afecta más al  $NO$  que al  $O_2$ , lo que podría explicar, a su vez, la probada selectividad que tienen estos pellets hacia la reducción de  $NO_x$  frente a la combustión con  $O_2$  cuando reaccionan con mezclas gaseosas que contienen ambos gases ( $NO_x/O_2/N_2$ ).

En el caso del tratamiento con  $H_2O/N_2$ , la evolución de  $CO_2$  mostrada en la Figura 8.6 también presenta un pico pronunciado durante los primeros minutos, disminuyendo progresivamente hasta un nivel comparable al del ensayo con  $NO/N_2$  al cabo de una hora. Esto indica que el agua, a la temperatura estudiada, está gasificando ligeramente al carbón. Esta gasificación, al igual que la gasificación con  $O_2$  o con  $NO$ , dará lugar a la formación de sitios activos  $C_f$ . Estos sitios  $C_f$  tal y como ya se ha discutido, son altamente susceptibles de quimisorber nuevas moléculas gaseosas oxidantes o, si es el caso, el oxígeno procedente de la quimisorción disociativa sobre el catalizador, lo que explicaría el aumento de la reducción de  $NO_x$  observados en las  $RI_{2h}$  cuando la mezcla gaseosa reactiva contiene vapor de agua.

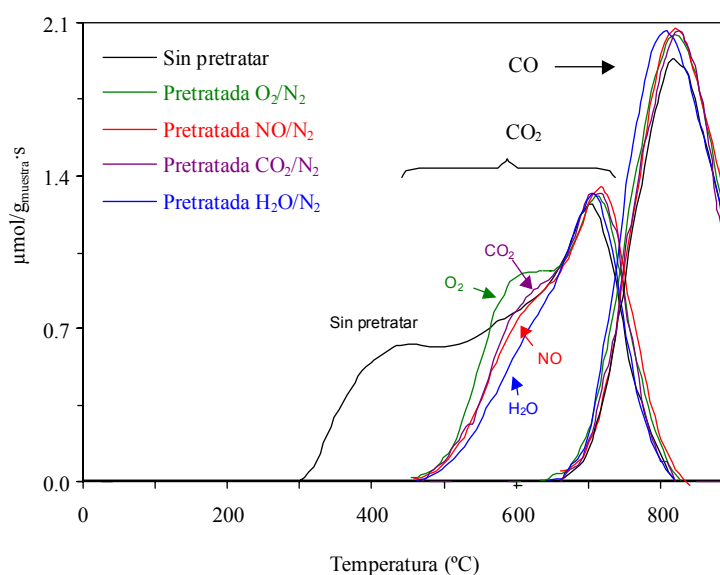
De nuevo llama la atención al analizar la Figura 8.6, que sea el agua la especie que presenta la mayor reactividad, superior a la del NO y O<sub>2</sub>. Según los resultados de estos ensayos, el orden de reactividad de los tres gases es:



Este orden es inverso al observado en el caso de carbones que no contienen catalizador [41-43]. Tal y como se ha adelantado, esta modificación del orden de reactividad podría ser debida al efecto catalítico del potasio, metal que, según estos resultados, parece presentar un comportamiento selectivo hacia determinadas especies gaseosas. Llama la atención que el orden de incremento de reactividad de los tres gases estudiados frente a los pellets de carbón y potasio es concordante con el aumento del momento dipolar “ $\mu$ ” para dichas moléculas gaseosas ( $\mu_{\text{O}_2} = 0$  D,  $\mu_{\text{NO}} = 0,159$  D y  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,854$  D). Dicho momento dipolar podría estar relacionado con la tendencia a ser quimisorbidas sobre los sitios activos del metal, aunque esta hipótesis no ha sido probado experimentalmente.

Resulta interesante la información adicional aportada por los ensayos de DTP realizados tras los tratamiento a 400°C. En la Figura 8.7 se muestra la evolución de CO y CO<sub>2</sub> en estos experimentos. Con fines comparativos también se ha incluido la evolución de CO y CO<sub>2</sub> al someter la muestra original, sin pretratar, a un calentamiento en atmósfera inerte hasta 900°C en similares condiciones.





**Figura 8.7.** Caudal molar de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  durante las DTPs realizadas tras tratar la muestra en diferentes atmósferas reactivas.

En el caso de la muestra sin pretratar, la emisión de  $\text{CO}_2$  comienza a  $300^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, presentando un máximo en torno a  $710^{\circ}\text{C}$ . El  $\text{CO}$  se emite a temperaturas mayores con un máximo a  $820^{\circ}\text{C}$ . Esto es razonable considerando la mayor estabilidad de los grupos superficiales que evolucionan como  $\text{CO}$  respecto a la de los que lo hacen como  $\text{CO}_2$  [30]. La emisión de  $\text{CO}_2$  en un amplio intervalo de temperaturas también está relacionada con la presencia de grupos oxigenados superficiales de diferente estabilidad y, por lo tanto, de diferente naturaleza. A. García García y col. [44], en un estudio realizado con briquetas de carbón y potasio, observaron perfiles equivalentes, con una banda ancha de  $\text{CO}_2$  entre  $380$  y  $550^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y un pico bien definido de este mismo compuesto a mayor temperatura. Este último pico, que parece ser equivalente al observado en la Figura 8.7 a  $710^{\circ}\text{C}$ , fue atribuido a la descomposición de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

En las muestras pretratadas, la evolución de  $\text{CO}_2$  comienza a  $475^\circ\text{C}$  aproximadamente, debido a que los grupos oxigenados superficiales más inestables presentes en la muestra sin pretratar han descompuesto durante el calentamiento en  $\text{N}_2$  hasta la temperatura del pretratamiento. El resto del perfil tanto de  $\text{CO}$  como de  $\text{CO}_2$  sólo se ve ligeramente modificado respecto al característico de la muestra sin pretratar.

Resulta especialmente interesante analizar la emisión de  $\text{CO}_2$  en torno a  $600^\circ\text{C}$ , debido a las diferencias observadas como consecuencia de los distintos pretratamientos.

Tal y como se observa en la Figura 8.7, los pretratamientos con  $\text{NO}$  y  $\text{CO}_2$  no parecen modificar la cantidad de grupos oxigenados que evolucionan en torno a  $600^\circ\text{C}$ . Puesto que durante el pretratamiento con  $\text{NO}/\text{N}_2$  se produjo gasificación, se deduce que los grupos oxigenados creados por el  $\text{NO}$  presentan una estabilidad relativamente baja, creándose y evolucionando a  $400^\circ\text{C}$  durante dicho pretratamiento, sin quedar acumulados en la muestra. Sin embargo, en el caso del pretratamiento con  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  no se produjo gasificación apreciable, lo que parece indicar que el  $\text{CO}_2$  no afecta a los grupos oxigenados superficiales del carbón a esta temperatura.

Continuando con el análisis de la Figura 8.7, la muestra pretratada a  $400^\circ\text{C}$  con  $\text{O}_2/\text{N}_2$  contiene la mayor cantidad de grupos oxigenados que evolucionan como  $\text{CO}_2$  en torno a  $600^\circ\text{C}$ , cantidad claramente superior a la de la muestra sin pretratar. En concordancia, tal y como ya se ha adelantado, el  $\text{O}_2$  es la especie que menos gasificación origina durante el pretratamiento (menor evolución de  $\text{CO}_2$ ). Esto indica que el oxígeno, a  $400^\circ\text{C}$ , es capaz de oxidar al carbón creando grupos oxigenados de estabilidad superior a los creados por el  $\text{NO}$ , puesto que no descomponen durante el pretratamiento, sino que quedan acumulados en la muestra. Este resultado es concordante con la idea de que el oxígeno favorece la reacción  $\text{NO}$ -carbón debido a la creación de grupos  $\text{C}(\text{O})$  en la superficie del carbón [10,11].

Por último, tal y como se observa en la Figura 8.7, la muestra pretratada con  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  es la que presenta la menor cantidad de grupos superficiales que descomponen en torno a  $600^\circ\text{C}$ , cantidad inferior incluso a la de la muestra sin pretratar. También es la que mayor grado de gasificación presenta durante el pretratamiento a  $400^\circ\text{C}$ . Esto parece indicar que durante el pretratamiento con  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  han evolucionado los grupos oxigenados que durante la DTP descompondrían en torno a  $600^\circ\text{C}$ . Es decir, el vapor de agua es capaz de gasificar al carbón presente en la muestra a  $400^\circ\text{C}$ . Es presumible que la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en mezclas gaseosas multicomponentes también tenga este mismo efecto gasificante, con la consecuente creación de sitios  $\text{C}_f$  altamente reactivos y susceptibles de reaccionar con nuevas moléculas oxidantes, ya sean  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que explicaría el aumento de la reactividad de la muestra en mezclas gaseosas que contienen vapor de agua.

### 3.1.5. Quimisorción de $\text{CO}_2$ .

Para analizar el efecto inhibitorio ejercido por el  $\text{CO}_2$  observado en las RTPs y  $\text{RI}_{2h}$  previas, se han llevado a cabo diversos ensayos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  con determinadas muestras. En estudios previos [45], se observó que la menor actividad de muestras de K/carbón está relacionada con un mayor porcentaje de potasio carbonatado. Por ello, resulta interesante determinar mediante quimisorción de  $\text{CO}_2$  la fracción de potasio susceptible de carbonatarse en las muestras empleadas en este estudio. En la Tabla 8.4 se resumen las cantidades de  $\text{CO}_2$  quimisorbidas a  $250$ ,  $350$ , y  $450^\circ\text{C}$  por la muestra A3-16,8-AH-700 y por el pirolizado A3-700, expresadas como  $\text{mgCO}_2/\text{g}_{\text{muestra}}$  y como moléculas de  $\text{CO}_2$  quimisorbidas por átomo de potasio ( $n_{\text{CO}_2}/\text{at}_k$ ).

**Tabla 8.4.** Cantidades de CO<sub>2</sub> quimisorbidas por la muestra A3-16,8-AH-700 y por el pirolizado A3-700.

T(°C)	A3-16,8-AH-700		A3-700	
	mgCO <sub>2</sub> /g <sub>muestra</sub>	n <sub>CO<sub>2</sub></sub> /at <sub>k</sub>	mgCO <sub>2</sub> /g <sub>muestra</sub>	n <sub>CO<sub>2</sub></sub> /at <sub>k</sub>
250	8,4	0,04	0,0	-
350	10,9	0,06	0,0	-
450	13,0	0,07	0,0	-

Estos resultados ponen de manifiesto que el pirolizado A3-700 no quimisorbe cantidades mensurables de CO<sub>2</sub>, mientras que la muestra con catalizador sí lo hace, lo que resulta indicativo de que la matriz carbonosa de los pellets no contribuye a la quimisorción. En el caso de los pellets, por lo tanto, la capacidad de quimisorber CO<sub>2</sub> parece atribuible al catalizador. Esto podría explicar el efecto inhibitor ejercido por el CO<sub>2</sub> cuando está presente en la mezcla de gases reactiva, como consecuencia de la desactivación parcial del catalizador debido a un proceso de carbonatación.

El aumento de la cantidad de CO<sub>2</sub> quimisorbida con la temperatura resulta razonable debido a que en los procesos de quimisorción, un aumento de la temperatura suele favorecer la formación de producto másico [46] (en este caso posiblemente carbonato).

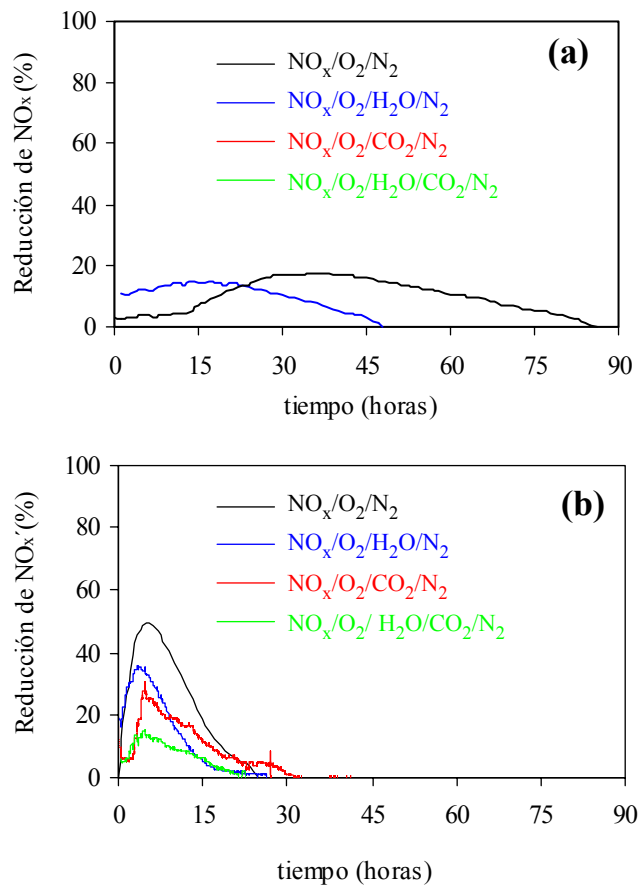
### 3.1.6. Reacciones Isotermas de larga duración (RI<sub>ld</sub>).

Para evaluar la repercusión tanto del efecto inhibitor ocasionado por el CO<sub>2</sub> como del efecto potenciador promovido por el vapor de agua de cara a la utilización de este tipo de materiales en la purificación de corrientes gaseosas, se han llevado a cabo Reacciones Isotermas de larga duración con la muestra A3-16,8-AH-700 empleando diferentes atmósferas reactivas multicomponentes.

Antes de discutir los resultados de estos ensayos es importante apuntar que también se han llevado a cabo a cabo dos  $\text{RI}_{\text{d}}$  a  $450^\circ\text{C}$  con el pirolizado A3-700 empleando atmósferas gaseosas con y sin  $\text{CO}_2$  ( $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ ). En ambos experimentos, el comportamiento de la muestra es equivalente, presentando perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  similares (no mostrados) y reduciendo en ambos casos las mismas cantidades de  $\text{NO}_x$  ( $0,1 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ ). Esto está en concordancia con la idea de que el efecto inhibitor ejercido por el  $\text{CO}_2$  sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada por potasio está asociada a la desactivación parcial del catalizador como consecuencia de su carbonatación, y no con ningún efecto atribuible al carbón.

En la Figura 8.8 se muestran los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  durante los experimentos llevados a cabo a  $350^\circ\text{C}$  (Figura 8.8a) y  $450^\circ\text{C}$  (Figura 8.8b) con la muestra A3-16,8-AH-700. Es importante resaltar que en ninguno de los experimentos se observó aumento incontrolado de la temperatura. Esto, a priori, llama la atención teniendo en cuenta que en las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  llevadas a cabo a  $450^\circ\text{C}$  con las atmósferas gaseosas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  y  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  se observaron aumentos de  $10^\circ\text{C}$  y  $20^\circ\text{C}$  respectivamente que condicionan el transcurso de la reacción. Considerando que la única diferencia entre ambos tipos de experimentos, además de su duración, es la masa de muestra empleada ( $0,5 \text{ g}$  en  $\text{RI}_{\text{d}}$  y  $1 \text{ g}$  en  $\text{RI}_{2\text{h}}$ ), el diferente comportamiento debe ser atribuido a esta causa. Tal y como se discutió con anterioridad, el aumento de la temperatura es consecuencia de la exotermicidad de la reacción de combustión, por lo que resulta razonable pensar que cuanto mayor sea la cantidad de muestra empleada, más factible sea el que se produzca dicho aumento de la temperatura (ya que hay oxígeno en exceso) y que, una vez ocurrido, el consumo de carbón ocurra masivamente por ataque directo de los gases oxidantes a la superficie del carbón en vez de por vía catalítica. Según esta observación, de cara a la aplicación práctica de este proceso de eliminación de  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas, cuando se empleen temperaturas próximas al umbral térmico por encima del cual la reacción transcurre en modo no isoterma, habrá que tener en

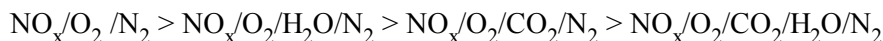
cuenta que dicho umbral puede modificarse ligeramente en función de la relación masa/flujo utilizada.



**Figura 8.8.** Reducción de NO<sub>x</sub> (%) durante las RI<sub>d</sub> en diferentes atmósferas reactivas a (a) 350°C y (b) 450°C.

Tal y como se observa en la Figura, y de acuerdo con lo esperable, la reactividad de la muestra, independientemente de la atmósfera gaseosa empleada, es mayor a  $450^\circ\text{C}$  que a  $350^\circ\text{C}$ , lo que tiene como consecuencia un tiempo de vida más corto de la muestra. De hecho, en aquellos experimentos en los que la corriente gaseosa contiene  $\text{CO}_2$ , la muestra es totalmente inactiva a  $350^\circ\text{C}$ , en concordancia con el efecto inhibitor atribuido a este gas. En referencia al efecto del agua, en el ensayo realizado a esta misma temperatura con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ , la etapa inicial de actividad aproximadamente constante observada con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  no es apreciable. Hay que recordar que en el quinto capítulo de la memoria se discutió detalladamente este perfil, y se denominó a este periodo inicial *etapa de inducción*, haciendo alusión a que durante gran parte de este periodo de tiempo inicial se produce reducción de  $\text{NO}_x$  sin observarse evolución significativa de  $\text{CO}_2$ . Dicha evolución no empieza hasta que no se alcanza un determinado cubrimiento de oxígeno en la superficie del carbón. Tal y como se ha demostrado en este capítulo, el vapor de agua es capaz de gasificar al carbón cuando reacciona aisladamente, por lo que resulta razonable pensar que en mezclas gaseosas multicomponentes también lo haga. Esto explica que la emisión de  $\text{CO}_2$ , curva que no ha sido mostrada, se produzca desde el comienzo de la reacción con la consecuente creación de sitios  $\text{C}_f$  y aumento de la reducción de  $\text{NO}_x$ . Además de la desaparición de la etapa de inducción, la presencia de agua también reduce el tiempo de vida de la muestra, en concordancia con las observaciones previas que pusieron en evidencia que la muestra es más reactiva en mezclas gaseosas multicomponentes que contienen vapor de agua que en aquéllas que no contienen esta especie.

A diferencia de lo observado a 350°C, a 450°C la muestra presenta actividad en las cuatro atmósferas gaseosas estudiadas. Aunque los cuatro perfiles son cualitativamente similares, los máximos niveles de reducción de NO<sub>x</sub> alcanzados disminuyen según la secuencia:



Este orden de máxima actividad hacia NO<sub>x</sub> es diferente al observado en RI<sub>2h</sub>, debido a la contribución de otras especies (H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>) al consumo de muestra en RI<sub>1d</sub>. En el caso de la mezcla gaseosa NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, la disminución del máximo de reducción de NO<sub>x</sub> respecto a NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> es debido al consumo de carbón con H<sub>2</sub>O. En el caso de la mezcla NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, la disminución del máximo de reducción de NO<sub>x</sub> respecto a NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> debe ser atribuida a la desactivación parcial del catalizador debido a la carbonatación. Dicha desactivación parcial dificulta la reacción de los óxidos de nitrógeno, permitiendo mayor reacción con O<sub>2</sub>. En la mezcla NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> hay un efecto combinado de la desactivación parcial del catalizador originada por el CO<sub>2</sub> y de la contribución del agua al consumo de carbón.

En la Tabla 8.5 se incluyen los máximos niveles de reducción alcanzados en estos experimentos. También se ha incluido la selectividad media de la muestra hacia la reducción de NO<sub>x</sub> en cada ensayo y las cantidades de NO<sub>x</sub> totales reducidas en cada caso, expresadas como gramos de NO<sub>x</sub> reducidos por gramo de muestra total y libre de cenizas.



**Tabla 8.5.** Resultados obtenidos a partir de las Reacciones Isotermas de larga duración realizadas en diferentes atmósferas gaseosas reactivas a 350 y 450°C.

Atmósfera reactiva	T (°C)	Máxima reducción $\text{NO}_x$ (%)	$S_{\text{media}}$	$\text{g}_{\text{NO}_x} / \text{g}_{\text{muestra}}$	$\text{g}_{\text{NO}_x} / \text{g}_{\text{muestra libre de cenizas}}$
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$	350	21	0,58	2,0	2,9
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$	350	-	-	-	-
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	350	15	0,28	1,0	1,4
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	350	-	-	-	-
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$	450	48	0,31	1,2	1,8
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$	450	30	0,19	0,7	1,0
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	450	36	0,18	0,7	1,0
$\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	450	15	0,08	0,3	0,5

En general, comparando una misma atmósfera gaseosa, la máxima reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzada es mayor a 450°C que a 350°C. Por el contrario, tanto la selectividad como las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas son mayores a 350°C, lo que indica que el aprovechamiento de la muestra es mayor a esta temperatura, con la excepción de las mezclas gaseosas que contienen  $\text{CO}_2$  en las que, tal y como ya se ha discutido, la muestra no presenta actividad. Para comparar los parámetros obtenidos con las diferentes atmósferas reactivas resulta, por lo tanto, más conveniente analizar los resultados obtenidos a 450°C.

Tal y como se observa en la Tabla, la selectividad media durante los experimentos a 450°C disminuye de 0,31 con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  a 0,19 y 0,18 con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  respectivamente. En el caso de la mezcla con  $\text{CO}_2$ , tal y como ya se ha discutido, la desactivación parcial del catalizador, responsable de la selectividad hacia  $\text{NO}_x$ , permite un mayor consumo de carbón con  $\text{O}_2$  con la consecuente

disminución de la selectividad. En el caso de la mezcla con vapor de agua, la disminución de la selectividad se debe a la contribución de esta especie al consumo de carbón.

El descenso de la selectividad media observada en ambos casos está asociado a la disminución de las cantidades totales de  $\text{NO}_x$  reducidas de  $1,2 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  en  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  a  $0,7 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  cuando en dicha mezcla de gases se incorpora  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$ . Estas cantidades, sin embargo, siguen siendo sustancialmente superiores a las reducidas por el pirolizado en el ensayo realizado con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  ( $0,1 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ ), lo que pone de manifiesto que el efecto selectivo del potasio hacia los óxidos de nitrógeno se mantiene al menos parcialmente en estas mezclas multicomponentes complejas.

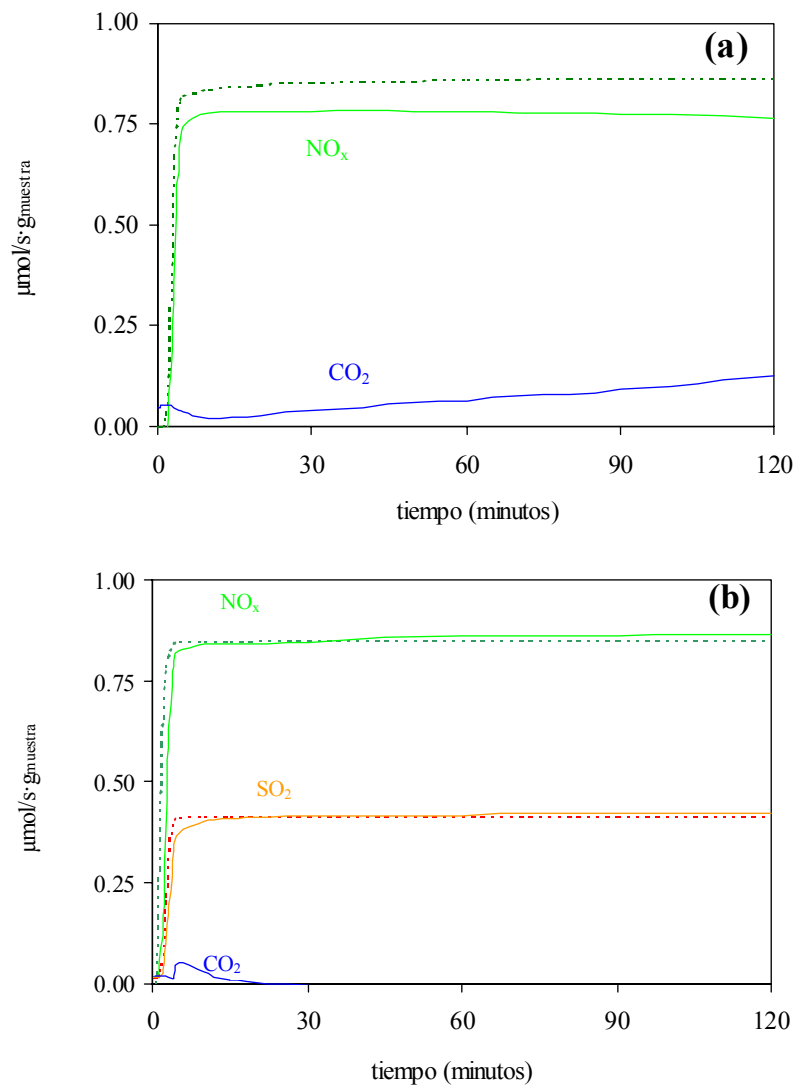
Por último, en el caso del ensayo realizado con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  parece haber un efecto conjugado de la desactivación parcial del catalizador originada por el  $\text{CO}_2$  y del aumento de la reactividad originado por el  $\text{H}_2\text{O}$ , alcanzándose una selectividad de 0,08 y reduciéndose  $0,3 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ .

### 3.2. Efecto del $\text{SO}_2$ .

Una vez estudiado el efecto del dióxido de carbono y del vapor de agua sobre la actividad de los pellets de cara a la reducción de  $\text{NO}_x$ , es importante analizar la influencia que ejerce el dióxido de azufre sobre dicho proceso de reducción, puesto que esta especie se encuentra frecuentemente presente en muchas de las corrientes gaseosas en las que se pretenden eliminar los óxidos de nitrógeno, fundamentalmente en centrales térmicas que emplean carbón mineral como combustible.

#### 3.2.1. Reacciones Isotermas de dos horas ( $RI_{2h}$ ).

A modo de ejemplo, en la Figura 8.9 se presentan los caudales molares de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2$  monitorizados durante una reacción isoterma de dos horas de duración llevada a cabo a  $350^\circ\text{C}$  con la muestra A3-7,9-AH-700 (líneas continuas), empleando la mezcla de gases reactiva  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$  (Figura 8.9b). A título comparativo, también se presentan las curvas correspondientes a  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}_2$  en un experimento similar llevado a cabo con esta misma muestra y con la corriente de gases  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  (Figura 8.9a). En ambos gráficos, las curvas punteadas muestran los niveles de referencia de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ , según el caso, de las mezclas de gases reactivos empleadas en cada experimento. Estas líneas han sido obtenidas llevando a cabo dos “experimentos” equivalentes a los realizados con los pellets pero sin emplear muestra, es decir, manteniendo el reactor vacío durante las dos horas que se ha prolongado la monitorización de la composición de ambas mezclas gaseosas.



**Figura 8.9.** Reacciones Isotermas de horas a 350°C llevadas a cabo con los pellets A3-7,9-AH-700 y con una mezcla de gases que contiene (a)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  y (b)  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$  (líneas continuas: caudales molares; líneas punteadas: referencia).

En la Figura 8.9a, correspondiente al ensayo llevado a cabo en ausencia de  $SO_2$ , el caudal molar de  $NO_x$  alcanza, a los pocos minutos de comenzar la reacción, un nivel estacionario e inferior al de referencia, que se mantiene aproximadamente constante durante las dos horas que dura el experimento. Esta eliminación de  $NO_x$  corresponde a un 10% de reducción (determinado a las dos horas). Asociado a este consumo de  $NO_x$  se observa una cierta emisión de  $CO_2$ , principal producto de la gasificación del carbón. Tal y como se comentó en el quinto capítulo de la memoria, donde se estudió detalladamente el comportamiento de éstos y otros pellets en mezclas gaseosas de las mismas características a la utilizada en este ensayo ( $NO_x/O_2/N_2$ ), no se observa emisión de CO.

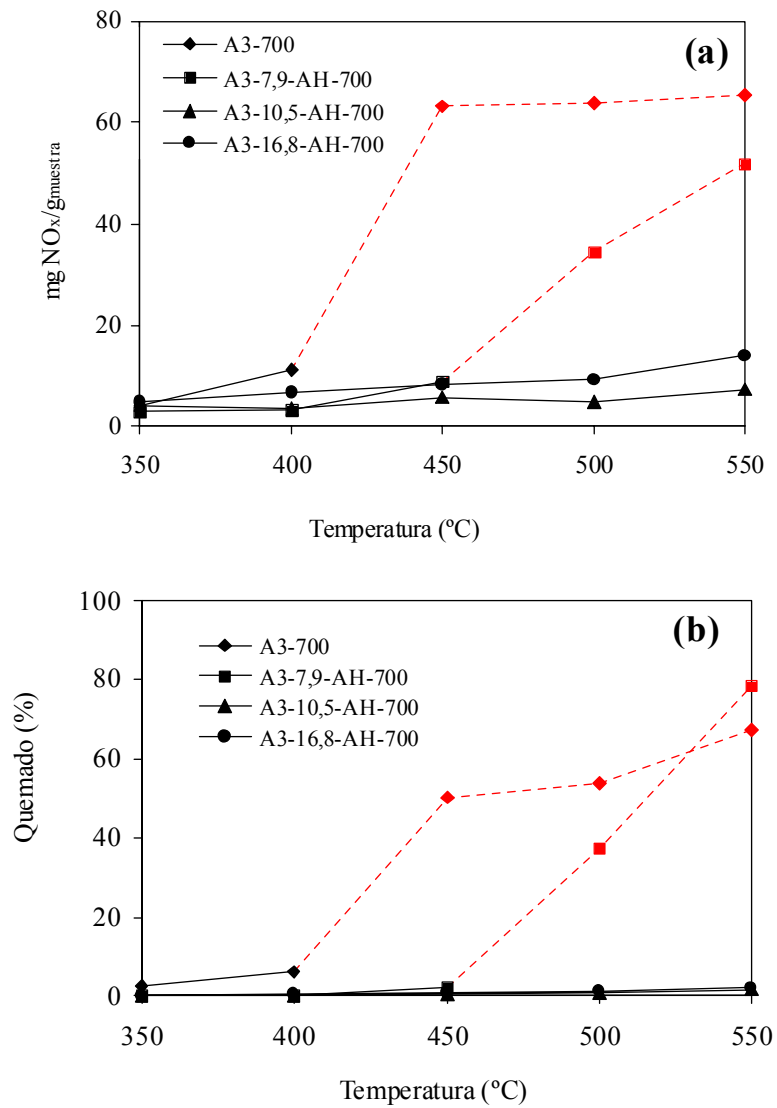
Sin embargo, en la Figura 8.9b, que corresponde al experimento realizado con la mezcla gaseosa que contiene  $SO_2$ , se observa un consumo inicial de  $NO_x$  al que se asocia una pequeña emisión de  $CO_2$ , pero la reacción se detiene transcurridos 15 minutos aproximadamente. En este caso tampoco se observa emisión de CO. Del mismo modo, al comienzo del experimento también se pone de manifiesto un cierto consumo de  $SO_2$  que se detiene a los pocos minutos.

Estos perfiles indican claramente que el  $SO_2$  inhibe la capacidad de los pellets de reducir  $NO_x$  hasta el punto de detener la reacción. Esta inhibición es mucho más acusada que la originada por el dióxido de carbono, especie que, tal y como se ha discutido en la sección anterior, reduce la actividad de los pellets pero sin llegar a detener el proceso de reducción en el intervalo de temperaturas estudiado (350-500°C).

Para analizar si este claro efecto inhibitor del  $SO_2$  también condiciona el comportamiento de otros pellets con mayores porcentajes de potasio y si la inhibición también tiene lugar a temperaturas más elevadas, se han realizado nuevas reacciones isotermas de dos horas de duración con la mezcla  $NO_x/O_2/SO_2/N_2$  a diferentes temperaturas comprendidas entre 350 y 550°C. Dichas reacciones se han llevado a cabo con el pirolizado A3-700 y con tres tipos de pellets con diferentes porcentajes de

catalizador: A3-7,9-AH-700, A3-10,5-AH-700 y A3-16,8-AH-700 con 7,9, 10,5 y 16,8 % en peso de metal respectivamente. En la Figura 8.10a se muestran las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas durante estos experimentos, expresadas en  $\text{mgNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ , y en la Figura 8.10b los porcentajes de quemado determinados a partir de las cantidades de  $\text{CO}_2$  emitidas. En este caso no se emplea el parámetro “Reducción de  $\text{NOx}_{2h}$  (%)” (ver definición en la sección 2.2.1 del Capítulo 3 de esta memoria) tal y como se ha venido haciendo hasta el momento en la discusión de resultados de  $\text{RI}_{2h}$ , puesto que dicho parámetro es nulo en la mayor parte de los ensayos llevados a cabo empleando la mezcla gaseosa que contiene  $\text{SO}_2$ .

Al igual que en las gráficas mostradas en la sección anterior, los símbolos rojos de la Figura 8.10 corresponden a ensayos que no han transcurrido en modo isoterma, es decir, en los que se ha producido un aumento más o menos acusado de la temperatura durante la reacción debido a la exotermicidad de la reacción  $\text{O}_2$ -carbón.



**Figura 8.10.**  $\text{RI}_{2\text{h}}$  a diferentes temperaturas empleando una mezcla de gases con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ . (a)  $\text{mgNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  y (b) Quemado (%).

En todos los ensayos que transcurren sin aumento incontrolado de la temperatura (símbolos negros), las cantidades de  $\text{NO}_x$  eliminadas de la corriente gaseosa son muy pequeñas, y corresponden a la actividad inicial que presentan las muestras al comienzo de

los experimentos. Estas cantidades prácticamente no aumentan con la temperatura, al contrario de lo que ocurre con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ . Así, por ejemplo, y a título comparativo, se han cuantificado las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas por la muestra A3-10,5-AH-700 en reacciones isotermales equivalentes llevadas a cabo en ausencia de  $\text{SO}_2$ , es decir, empleando la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ , ascendiendo a 26, 36 y 56  $\text{mgNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a 350, 400 y 450°C respectivamente, cantidades muy superiores a las reducidas por esta misma muestra en presencia de  $\text{SO}_2$ .

En concordancia con estas pequeñas cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas, los quemados correspondientes a los ensayos que transcurren en condiciones isotermales mostrados en la Figura 8.10b también son muy bajos.

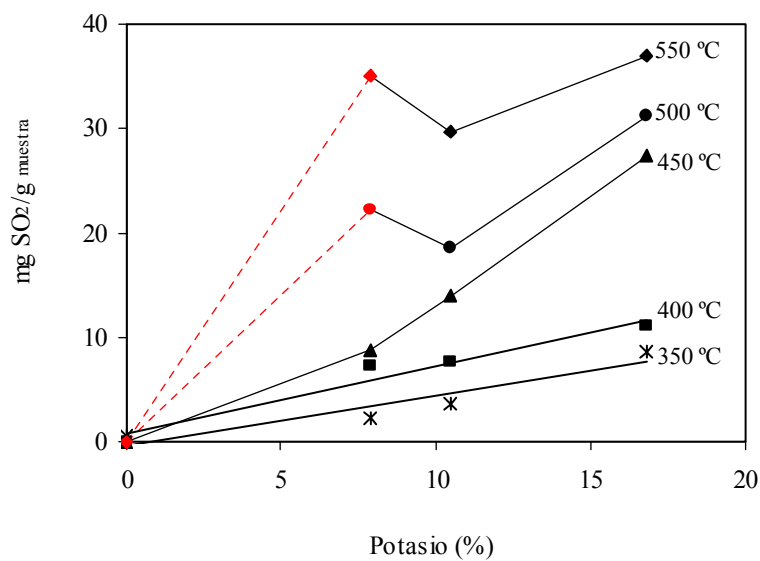
Sólo se eliminan cantidades de  $\text{NO}_x$  significativas en aquellos experimentos que no transcurren en régimen isotermales (símbolos rojos), es decir, empleando la muestra A3-7,9-AH-700 a 500 y 550 °C y el pirolizado A3-700 a partir de 450°C. Tal y como se aprecia en la Figura 8.10b, en estos ensayos los quemados de las muestras son notablemente elevados. En el caso del pirolizado A3-700, el comportamiento mostrado en estas condiciones es equivalente al que presenta en mezclas gaseosas sin  $\text{SO}_2$  ( $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ ). Hay que recordar que, tal y como se discutió en el quinto capítulo de la memoria, a temperaturas inferiores a 400°C el pirolizado prácticamente no muestra reactividad en mezclas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ , mientras que, a 450°C o temperaturas superiores, se produce un consumo masivo del carbón por combustión directa con oxígeno principalmente. Este mismo comportamiento, tal y como se observa en la Figura 8.10, es el que presenta en la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ .

Estos resultados parecen indicar que el efecto inhibitorio del  $\text{SO}_2$  afecta a todas las muestras que contienen potasio en todo el rango de temperaturas estudiado y, sin



embargo, no modifica significativamente la reactividad del pirolizado respecto a la que presenta en mezclas gaseosas que no contienen  $\text{SO}_2$ .

Para profundizar en este aspecto, es decir, en la relación existente entre la inhibición ejercida por el  $\text{SO}_2$  y la presencia de catalizador en las muestras, se han cuantificado las cantidades de dióxido de azufre eliminadas de la corriente gaseosa durante las reacciones isotermas. Dichas cantidades se presentan en la Figura 8.11 en función del porcentaje de potasio que contienen las muestras.



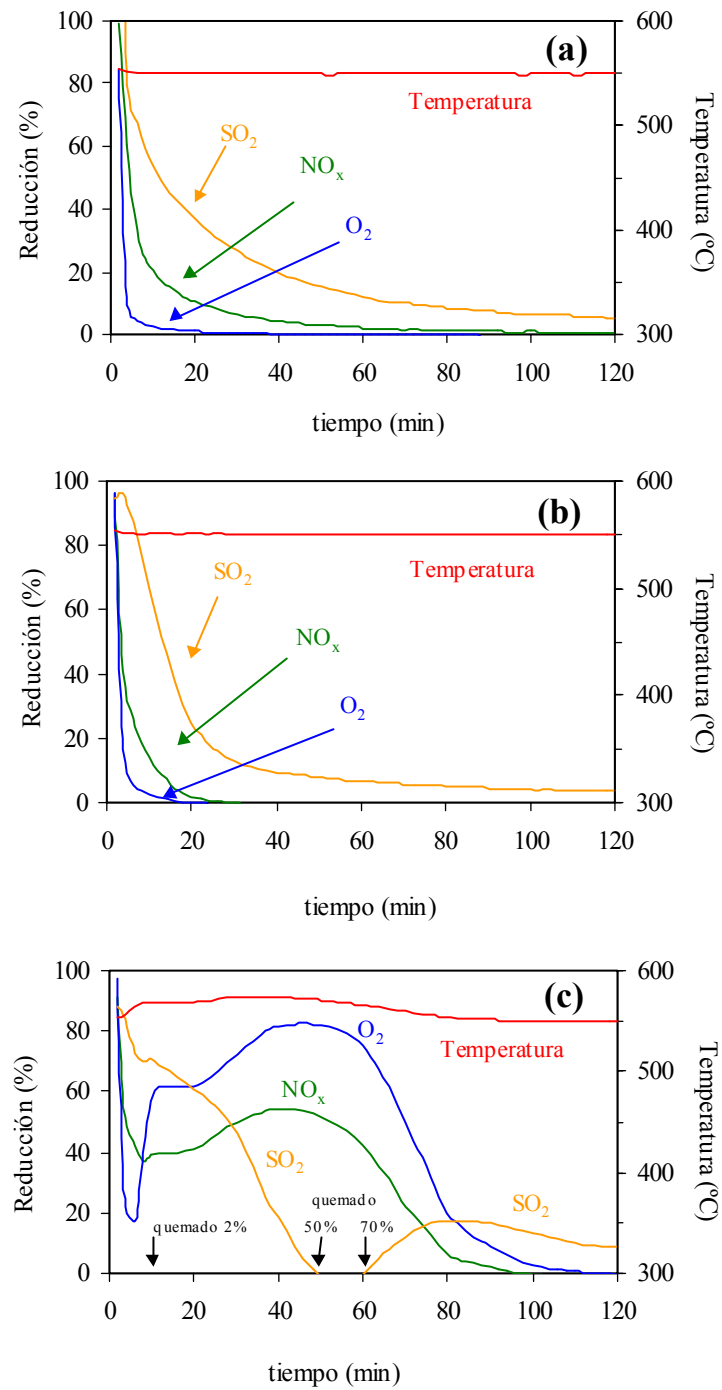
**Figura 8.11.** Cantidades de  $\text{SO}_2$  eliminadas de la corriente gaseosa durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ .

Como puede observarse, las cantidades de  $\text{SO}_2$  eliminadas aumentan con el contenido de catalizador y, para una determinada muestra, también aumentan con la temperatura, a diferencia de lo que sucede con las cantidades de  $\text{NO}_x$ . Dichas cantidades de  $\text{NO}_x$  son, además, por lo general inferiores en magnitud a las de  $\text{SO}_2$ . En el caso del

pirolizado A3-700, la eliminación de  $\text{SO}_2$  no es significativa a ninguna de las temperaturas estudiadas.

Esta clara relación entre la cantidad de catalizador que contienen las muestras y la cantidad de  $\text{SO}_2$  eliminada de la corriente gaseosa, unida al efecto inhibitor que ejerce sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada, hace pensar en un posible envenenamiento del potasio por  $\text{SO}_2$ . Hay que tener en cuenta que se ha comprobado que los compuestos de azufre, y especialmente los gases  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ , envenenan los catalizadores metálicos empleados en diversas reacciones químicas, como por ejemplo la oxidación de  $\text{CO}$  o de hidrocarburos [47]. Dicho fenómeno de envenenamiento consiste en una fuerte quimisorción sobre los sitios activos del catalizador, bloqueando dichas posiciones y anulándolas para la actividad catalítica. El presunto envenenamiento del potasio de los pellets por quimisorción de  $\text{SO}_2$  será analizado en profundidad más adelante.

Por último, hay que mencionar que la tendencias aproximadamente lineales observadas en la Figura 8.11 sólo se ven alteradas en los dos ensayos llevados a cabo con la muestra A3-7,9-AH-700 que no transcurren en condiciones isoterma (500 y 550 °C). Para tratar de dilucidar las causas que originan este notable aumento por encima de la tendencia general, es interesante analizar los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  en dichos ensayos. A modo de ejemplo, en la Figura 8.12 se presentan los porcentajes de reducción de la concentración de estos gases durante los experimentos realizados a 550°C con las tres muestras que contienen catalizador.



**Figura 8.12.** Porcentajes de reducción de la concentración de  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  a 550°C realizadas con las muestras (a) A3-16,8-AH-700, (b) A3-10,5-AH-700 y (c) A3-7,9-AH-700.

En las Figuras 8.12a y 8.12b, correspondientes a los ensayos realizados con las muestras con mayores porcentajes de potasio, se observa un cierto consumo de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  que disminuye progresivamente hasta cero. Del mismo modo, la eliminación de  $\text{SO}_2$  también es importante al comienzo de los experimentos y disminuye con el tiempo. Este comportamiento es similar al mostrado previamente en la Figura 8.9b, correspondiente al ensayo realizado a  $350^\circ\text{C}$  con los pellets A3-7,9-AH-700, es decir, las muestras presentan una cierta capacidad inicial de reducir  $\text{NO}_x$  (y también  $\text{O}_2$ ) que cesa conforme el  $\text{SO}_2$  bloquea los sitios activos del catalizador, asumiendo la hipótesis del envenenamiento. En estos ensayos se alcanzan grados de quemado de la muestra del 1,9 y 1,7% con A3-16,8-AH-700 y A3-10,5-AH-700 respectivamente, quedando una importante cantidad de carbón sin consumir.

En el caso del ensayo en el que se observa aumento incontrolado de la temperatura (Figura 8.12c), las curvas correspondientes a la eliminación de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  de la corriente gaseosa son significativamente diferentes a las obtenidas en los ensayos que transcurren en condiciones isotermas. Durante los primeros minutos de reacción, los perfiles mostrados en la Figura 8.12c son similares a los de las Figuras 8.12a y 8.12b. Sin embargo, cuando se produce el mencionado aumento de la temperatura, momento en el que el quemado de la muestra es inferior al 2%, se observa un incremento sustancialmente superior al de la tendencia esperada tanto del consumo de  $\text{NO}_x$  como de  $\text{O}_2$ , al tiempo que se produce una importante evolución de  $\text{CO}_2$  (no mostrada) indicativa de la masiva gasificación del carbón. Del mismo modo, coincidiendo con el aumento de la temperatura, se aprecia una importante eliminación de  $\text{SO}_2$  que cesa a los 45 minutos de reacción aproximadamente, momento en el que el quemado de la muestra asciende al 50%. Curiosamente, mientras que la reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  presentan un perfil paralelo, el perfil de  $\text{SO}_2$  es diferente al de estos dos gases. Esto, junto con el hecho de que el pirolizado A3-700 no muestra capacidad de eliminar  $\text{SO}_2$ , permite descartar la posible

gasificación del carbón con  $\text{SO}_2$  en estas condiciones, en concordancia con la hipótesis de que la eliminación de  $\text{SO}_2$  se debe a un mecanismo de quimisorción sobre el catalizador.

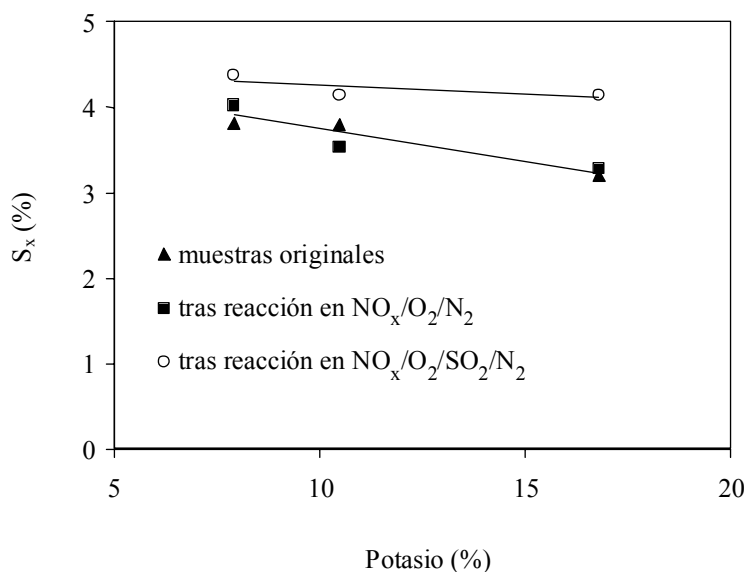
El hecho de que la cantidad de  $\text{SO}_2$  eliminada sea muy superior a las correspondientes a las muestras A3-16,8-AH-700 y A3-10,5-AH-700 podría explicarse en base a una mayor disponibilidad de potasio susceptible de quimisorber  $\text{SO}_2$ , al alcanzarse un cierto grado de quemado en la muestra. Por otra parte, es importante observar que, tras un breve periodo de tiempo en el que no se aprecia eliminación de  $\text{SO}_2$  de la corriente gaseosa, comienza una segunda etapa de reducción del nivel de este compuesto. Cuando comienza esta segunda etapa, el porcentaje de quemado de la muestra es del orden del 70% (esta muestra contienen un 21,1% en peso de cenizas), lo que hace pensar que dicha eliminación podría ser atribuible a algún fenómeno que ocurre cuando los grados de quemado de la muestra son elevados. En el último apartado de este capítulo se volverá a incidir en este aspecto. Es importante resaltar que en el ensayo llevado a cabo a  $500^\circ\text{C}$  con esta misma muestra, en el que también se produjo aumento incontrolado de la temperatura, se observó un perfil de eliminación de  $\text{SO}_2$  equivalente al mostrado en la Figura 8.12c.

Estas claras diferencias entre los perfiles de reducción de la concentración de  $\text{SO}_2$  observados en los ensayos que transcurren en condiciones isoterma y los que transcurren con aumento de la temperatura, explican las elevadas cantidades totales de  $\text{SO}_2$  eliminadas de la corriente gaseosa en estos ensayos, por encima de la tendencias lineales mostradas en la Figura 8.11.

### 3.2.2. Fluorescencia de Rayos X y análisis elemental.

Con objeto de corroborar la retención de  $\text{SO}_2$  en las muestras se han empleado dos técnicas experimentales para la determinación cuantitativa (o semi-cuantitativa) del azufre en las mismas tras las reacciones: Fluorescencia de Rayos X y Análisis Elemental.

En la Figura 8.13 se han representado las cantidades totales de azufre (determinadas mediante Fluorescencia de Rayos X) que contienen los pellets originales y tras las reacciones isoterma de dos horas llevadas a cabo con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$  a  $350^\circ\text{C}$  en función del porcentaje de potasio en los pellets. Con fines comparativos, también se han determinado las cantidades de azufre de estas mismas muestras tras RI similares realizadas con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ . Todos los resultados se han expresado en porcentaje en peso respecto a la masa de muestra total. La terminología  $S_x$  empleada en esta Figura hace alusión a que, mediante esta técnica, se cuantifican la totalidad de las especies de azufre presentes en las muestras, sin discriminar la naturaleza de las mismas.



**Figura 8.13.** Cantidades totales de azufre determinadas mediante FRX de las muestras originales y tras reacción a  $350^\circ\text{C}$  en mezclas con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  y  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ .

Se observa que las muestras originales y tras reaccionar con la mezcla  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  contienen cantidades de azufre similares, lo que resulta razonable teniendo en cuenta los pequeños porcentajes de quemado sufridos por las muestras en estos ensayos, menores del 1% en todos los casos. Este azufre procede del carbón mineral utilizado en la preparación de las muestras, presumiblemente azufre orgánico y especies inorgánicas de las cenizas, y del ácido húmico. Hay que tener en cuenta que el carbón mineral original contiene un 0,7% de azufre y el ácido húmico (seco) un 3,4% en peso.

Sin embargo, en los pellets que han reaccionado con la mezcla gaseosa  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ , se observan porcentajes de azufre superiores a los de los pellets originales, de acuerdo con la idea de la quimisorción irreversible de  $\text{SO}_2$  sobre el catalizador. En este mismo sentido, comparando las pendientes de las líneas correspondientes a las muestras originales y tras reacción en presencia de  $\text{SO}_2$  se observa que la incorporación de azufre aumenta con el contenido de catalizador.

También se ha cuantificado la cantidad de azufre en estas muestras mediante análisis elemental, y no se aprecian las diferencias observadas mediante FRX entre las muestras originales y tras reaccionar en presencia de  $\text{SO}_2$ . En este caso, las cantidades de azufre determinadas mediante análisis elemental son inferiores al 1% en peso en todas las muestras, comparables a las del pirolizado A3-700 (0,74% en peso de azufre, determinado mediante esta misma técnica). Hay que tener en cuenta que mediante la técnica de análisis elemental sólo se determina el azufre susceptible de oxidarse a  $\text{SO}_2$ , es decir, el azufre “orgánico”, y éste no parece variar durante las reacciones en  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ . Esto indica que durante las reacciones llevadas a cabo en presencia de  $\text{SO}_2$  se están formando especies azufradas de naturaleza inorgánica, en concordancia con la idea de que la retención de  $\text{SO}_2$  se debe a la quimisorción sobre el catalizador.

### 3.2.3. Identificación de las especies formadas como consecuencia de la quimisorción de $SO_2$ sobre el catalizador.

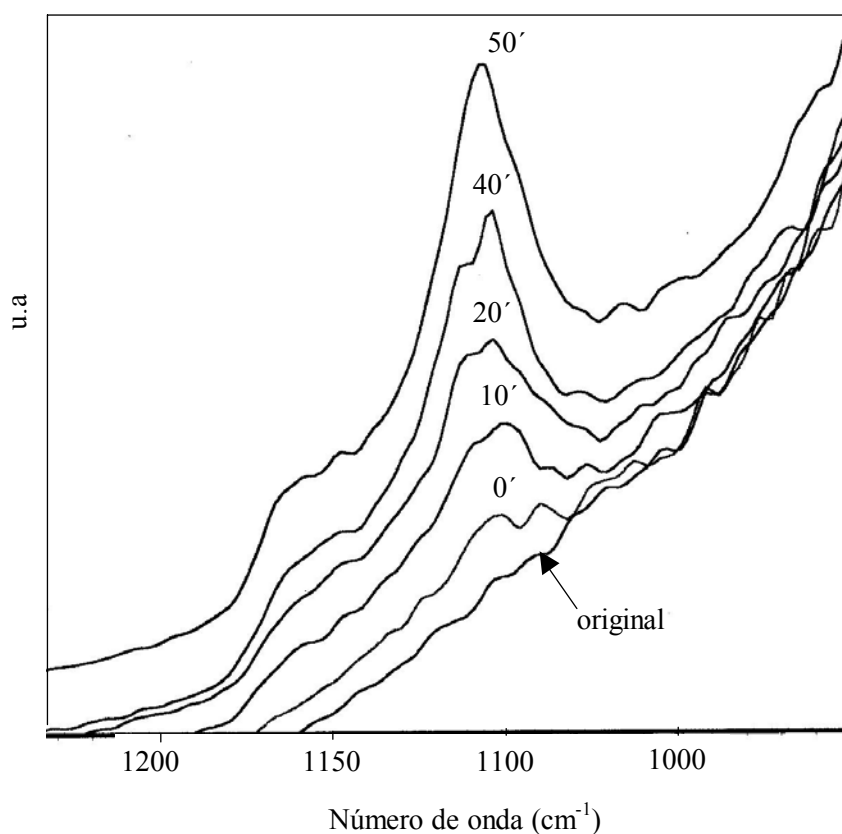
Una vez confirmado el origen de la retención de  $SO_2$  en las muestras, se va a tratar de dilucidar la naturaleza química de las especies formadas por la quimisorción de este gas sobre el catalizador, tanto de las especies formadas cuando los grados de quemado de las muestras son bajos (como es el caso de la mayor parte de las  $RI_{2h}$  previamente discutidas) como de las formadas cuando los grados de quemado son elevados y se produce la segunda etapa de eliminación de  $SO_2$  de la corriente gaseosa (ver Figura 8.12c).

- *Retención de  $SO_2$  a bajos grados de quemado estudiada mediante FTIR-in situ.*

Para llevar a cabo la identificación de las especies de potasio y azufre formadas cuando los porcentajes de quemado son bajos, se ha realizado una nueva Reacción Isoterma a  $350^\circ C$  monitorizada mediante FTIR-in situ, empleando la muestra A3-16,8-AH-700 y una mezcla gaseosa que contiene  $SO_2$ ,  $NO_x$  y  $O_2$ .

En la Figura 8.14 se presentan, en unidades arbitrarias, los espectros registrados en torno a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , número de onda al que aparece una banda ancha característica del sulfato potásico. Hay que señalar que no se han observado otras bandas asignables a otras especies de azufre-potasio en estas condiciones experimentales.





**Figura 8.14.** Espectro FTIR-in situ en torno a  $1100\text{ cm}^{-1}$  de la muestra A3-16,8-AH-700 durante una RI a  $350$  en  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ .

Tal y como se observa en la Figura, hay un claro aumento de la banda característica del sulfato potásico al aumentar el tiempo de contacto entre la mezcla de gases reactiva y la muestra, poniendo de manifiesto la formación de esta especie durante la reacción a  $350^\circ\text{C}$ .

Estos resultados parecen evidenciar que la pérdida de toda la capacidad de reducir  $\text{NO}_x$  sufrida por los pellets cuando hay dióxido de azufre presente en la mezcla de gases reactiva es consecuencia de la sulfatación del catalizador, es decir, a un fenómeno de envenenamiento por quimisorción de  $\text{SO}_2$  y formación de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  que, tal y como se deduce de este estudio, no es activa catalíticamente.

- *Retención de SO<sub>2</sub> a altos grados de quemado estudiado mediante quimisorción de CO<sub>2</sub> y DRX.*

Llegado este punto, faltan por identificar las especies formadas tras la retención de SO<sub>2</sub> en segunda etapa (Figura 8.12c), una vez alcanzado un porcentaje elevado de quemado del carbón.

– Quimisorción de SO<sub>2</sub>.

Este fenómeno de retención en segunda etapa podría estar relacionado con la retención de SO<sub>2</sub> en las cenizas de la muestra, debido a que se ha observado cuando los quemados de los pellets son elevados. Para clarificar este aspecto, se han llevado a cabo experimentos de quimisorción de SO<sub>2</sub> en las cenizas del carbón pirolizado A3-700 y de los pellets A3-7,9-AH-700 empleando la técnica de termogravimetría. Dichas cenizas han sido obtenidas mediante combustión en mufla a 550°C durante doce horas.

En la Tabla 8.6 se resumen las cantidades de SO<sub>2</sub> retenidas en estos ensayos, prolongados hasta saturación (90 minutos) y llevados a cabo a 350 y 550°C.

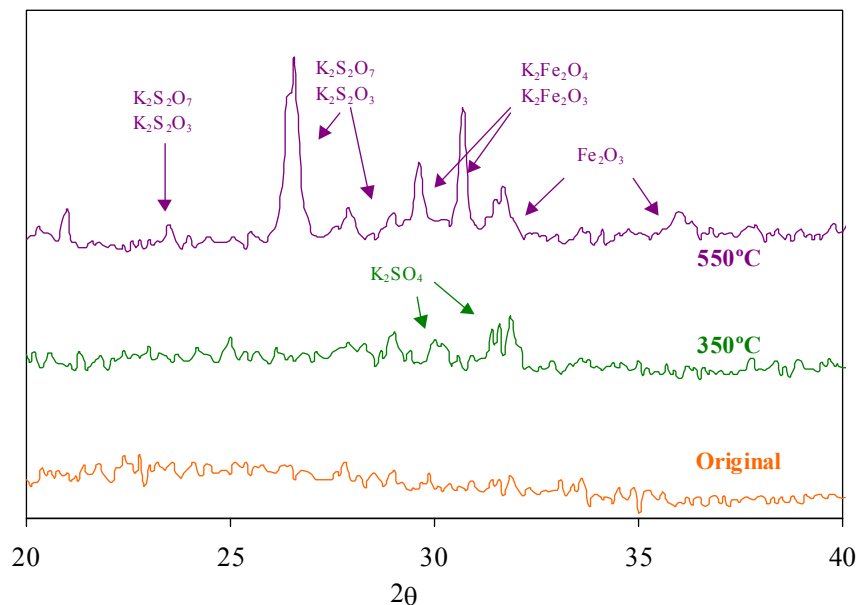
**Tabla 8.6.** Quimisorción de SO<sub>2</sub> en cenizas a 350 y 550°C.

MUESTRA	mg SO <sub>2</sub> retenidos/g ceniza	mg SO <sub>2</sub> retenidos/g ceniza
	350°C	550°C
Cenizas A3-700	0	0
Cenizas A3-7,9-AH-700	6	136

A partir de estos experimentos se deduce que las cenizas del pirolizado A3-700 no tienen capacidad apreciable de quimisorber  $\text{SO}_2$ , apoyando la idea de que la retención de  $\text{SO}_2$  a altos grados de quemado también está asociada a especies de potasio. En el caso de la retención en las cenizas de los pellets A3-7,9-AH-700, tal y como resulta razonable, ésta es mucho más importante a  $550^\circ\text{C}$ .

– Difracción de Rayos X.

Para identificar la naturaleza de las especies formadas como consecuencia de la quimisorción de  $\text{SO}_2$  cuando los grados de quemado de los pellets son elevados, se ha analizado la muestra A3-7,9-AH-700 original y tras las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  a  $350^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$  en  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$  mediante Difracción de Rayos X. En la Figura 8.15 se muestran los difractogramas correspondientes a estos análisis.



**Figura 8.15.** Difractogramas de la muestra A3-7,9-AH-700 original y tras  $\text{RI}_{2\text{h}}$  a  $350^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$  en  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ .

Estos análisis revelan la formación de especies de azufre y potasio durante los experimentos llevados a cabo en la atmósfera gaseosa que contiene dióxido de azufre. En el caso de la reacción llevada a cabo a 350°C con dicha mezcla, la especie formada es  $K_2SO_4$ , en concordancia con los resultados obtenidos mediante FTIR, mientras que en la reacción realizada a 550°C se observan picos característicos de  $K_2S_2O_3$  y/o  $K_2S_2O_7$ , lo que prueba la presencia de una o ambas especies. En este caso, también se ha identificado  $Fe_2O_3$ , especie procedente de la materia mineral del carbón empleado en la preparación de los pellets, y óxidos mixtos de hierro y potasio, presumiblemente formados durante la etapa de pirólisis. Hay que recordar que durante este experimento el carbón de la muestra sufre un quemado prácticamente completo, de ahí que se puedan identificar con claridad algunas de las especies inorgánicas de las cenizas que tras el experimento a 350°C no es posible detectar.

Estos resultados parecen apuntar a que la formación de  $K_2SO_4$ , observada a 350°C, es un paso intermedio en la formación de especies como  $K_2S_2O_3$  y/o  $K_2S_2O_7$  identificadas cuando la temperatura de reacción es más elevada (550°C) y los porcentajes de quemado de los pellets son altos, en las que la estequiometría de las especies formadas pone de manifiesto una relación S:K mayor que en el sulfato. Considerando que la atmósfera gaseosa empleada es altamente oxidante, parece más razonable que la especie formada sea  $K_2S_2O_7$ , aunque esto no ha sido confirmado experimentalmente.

### 3.3. Discusión de ciertos aspectos del mecanismo de actuación/desactivación del catalizador a partir de un análisis termodinámico.

La incorporación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$  a la corriente gaseosa reactiva ha resultado ser de sumo interés para la comprensión de ciertos aspectos del mecanismo de actuación y desactivación del catalizador de potasio introducido en los pellets de carbón utilizados en esta memoria. Tal y como ya se ha discutido, el potasio incorporado a las muestras es activo para catalizar la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón en presencia de  $\text{O}_2$ , pero se desactiva parcialmente en presencia de  $\text{CO}_2$  y totalmente en presencia de  $\text{SO}_2$  debido a un proceso de carbonatación y sulfatación respectivamente. Sin embargo, llama la atención que la interacción del catalizador con  $\text{CO}_2$  dé lugar a la carbonatación del mismo, que la interacción con  $\text{SO}_2$  (en presencia de  $\text{O}_2$ ) dé lugar a la formación de sulfato potásico (y otras especies de potasio y azufre en determinadas condiciones experimentales) y, sin embargo, la interacción con  $\text{NO}$  no dé lugar a la formación de especies como el nitrito o nitrato potásico. Estas observaciones, tal y como se discutirá a continuación, parecen tener un fundamento termodinámico.

En la Tabla 8.7 se resume la incidencia que tienen los diferentes gases estudiados ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}$ ) sobre el catalizador de las muestras, así como algunos datos termodinámicos correspondientes al nitrito, nitrato, carbonato y sulfato potásico. A continuación de la Tabla 8.7 se presentan las reacciones hipotéticas de formación del nitrato, carbonato y sulfato potásico, a partir de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{SO}_2$  según el caso, incluyéndose sus correspondientes incrementos de energía libre de reacción a  $327^\circ\text{C}$ , estimados a partir de datos bibliográficos [48,49]. Esta temperatura se encuentra dentro del intervalo de temperaturas estudiado en esta memoria.

**Tabla 8.7.** Interacción del NO, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> con el catalizador observada experimentalmente. Datos termodinámicos correspondientes al nitrito, nitrato, carbonato y sulfato potásico.

Gas	Interacción con el catalizador	Especie química	¿Se forma <sup>(a)</sup> ?	T <sup>a</sup> fusión (°C) <sup>(b)</sup>	ΔG <sub>f</sub> (327°C) (kJ/mol)
NO	Se quimisorbe disociativamente emitiéndose N <sub>2</sub> y oxidando al catalizador.	KNO <sub>2</sub>	No ha sido detectada	441	-
		KNO <sub>3</sub>	No ha sido detectada	334	-296,3
CO <sub>2</sub>	Desactivación parcial.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sí	891	-957,0
SO <sub>2</sub>	Desactivación total.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sí	1069	-1194,5

(a) Por interacción entre cada uno de los gases y el catalizador en alguna de las condiciones experimentales estudiadas en esta memoria.

(b) Todos estos compuestos puros funden sin descomponer.



Tal y como se observa en la Tabla 8.7, existe una concordancia entre la estabilidad de las especies químicas KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la incidencia que tiene la interacción gas-catalizador sobre la actividad del metal. Así, por ejemplo, entre las especies presentadas en la tabla, el sulfato potásico es la que tiene la máxima temperatura de fusión y la energía libre de formación a 327°C (ΔG<sub>f</sub>) más favorable, parámetros que pueden ser orientativos de su elevada estabilidad. Esto está en concordancia con la desactivación completa que experimenta el catalizador cuando sufre envenenamiento por SO<sub>2</sub>. El K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presenta una estabilidad inferior a la del sulfato, siendo coherente con la disminución de la actividad catalítica que sufre el potasio cuando se incorpora CO<sub>2</sub> en la corriente de gases. Ésta, sin embargo, no llega a ser tan radical como la observada en presencia de dióxido de azufre, el cual anula por completo su actividad catalítica. Por último, el nitrato potásico, especie que no se ha detectado en las condiciones

experimentales de este estudio, presenta una estabilidad muy inferior a las correspondientes al carbonato y sulfato.

Las energías libres de reacción a  $327^\circ\text{C}$  permiten llegar a conclusiones similares. La formación de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  por reacción entre  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  presenta una energía libre muy superior en valor absoluto ( $\Delta G_{\text{reacción}}(327^\circ\text{C}) = -614,2 \text{ kJ/mol}$ ) que la correspondiente a la formación de carbonato potásico, a partir de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , ( $\Delta G_{\text{reacción}}(327^\circ\text{C}) = -299,9 \text{ kJ/mol}$ ).

El hecho de que no se haya detectado la formación de  $\text{KNO}_3$  en las condiciones experimentales empleadas en esta memoria, aún cuando la variación de energía libre de la reacción entre  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$  para generar  $\text{KNO}_3$  es ligeramente negativa, podría ser debido a que el proceso de quimisorción disociativa de  $\text{NO}$  sobre el catalizador está mucho más favorecido.

Según estas observaciones, aunque no pueda descartarse la influencia de otros condicionantes de tipo cinético, parece claro que hay una justificación termodinámica en el comportamiento del catalizador de potasio frente a cada uno de los gases estudiados ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ). Además de los argumentos termodinámicos, no se puede descartar el hecho de que el  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , por su mayor tamaño respecto al del  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pueda originar el bloqueo de sitios activos para la reducción de  $\text{NO}_x$  próximos a aquéllos que hayan sido sulfatados. Esta suposición, sin embargo, no se ha confirmado en este trabajo. Lo que sí se ha corroborado claramente es la conexión entre la actividad de catalizador hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  y la quimisorción irreversible de  $\text{SO}_2$  con formación de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , es decir, resulta evidente que existe una relación directa entre los sitios del catalizador activos hacia la quimisorción de  $\text{NO}_x$  y la cantidad de potasio susceptible de sulfatarse.

En la Tabla 8.8 se resumen los porcentajes de potasio sulfatados durante las  $RI_{2h}$  llevadas a cabo en la mezcla  $NO_x/O_2/SO_2/N_2$  a diferentes temperaturas, determinados tal y como se describe a continuación: se ha cuantificado el dióxido de azufre eliminado de la corriente gaseosa en las  $RI_{2h}$  hasta el momento en el que se detiene la reducción de  $NO_x$ . Para relacionar esta cantidad de  $SO_2$  retenida con la de potasio sulfatado, se ha asumido la estequiometría S:K de 1:2, correspondiente a la formación de  $K_2SO_4$ , especie que, tal y como se ha demostrado, se forma a temperaturas de reacción moderadas. Finalmente, la cantidad de potasio sulfatada hasta el momento en el que se detiene la reducción de  $NO_x$  se ha expresado en modo porcentual respecto al potasio total que contienen los pellets.

La contabilización del potasio sulfatado siguiendo el procedimiento descrito, indica que cuando dicha fracción se ha convertido a  $K_2SO_4$ , cesa la actividad del catalizador.

**Tabla 8.8.** Porcentaje de potasio sulfatado en las  $RI_{2h}$  hasta inhibición completa de la reacción  $NO_x$ -carbón:

Muestra	Porcentaje de potasio sulfatado				
	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
A3-7,9-AH-700	0,9	2,0	3,3	9,6	16,0
A3-10,5-AH-700	0,8	2,0	3,1	3,3	5,6
A3-16,8-AH-700	1,2	2,5	4,4	4,3	6,1

Tal y como era de esperar, el porcentaje de potasio sulfatado, relacionado con el activo catalíticamente para la reacción  $NO_x$ -carbón en las condiciones y muestras



empleadas en este estudio, es muy bajo en todos los casos, y no supera el 6,1% del total. Las únicas excepciones son los experimentos que transcurren en régimen no isoterma (datos en rojo) debido a las causas ampliamente discutidas en la sección 3.2 de este capítulo. Es importante resaltar que el porcentaje de potasio sulfatado se mantiene aproximadamente constante con la cantidad de potasio total de los pellets.

Los datos de la Tabla 8.8 confirman que hay una gran cantidad de potasio que no presenta actividad catalítica. Las causas pueden ser un compendio de las siguientes razones, algunas de ellas ya discutidas a lo largo de la memoria: (i) que gran parte del potasio se encuentre formando “aglomerados” en los que un número elevado de átomos sean inaccesibles a los gases y presenten un contacto pobre o nulo con la superficie del carbón, (ii) que parte del potasio pueda encontrarse carbonatado, debido a la quimisorción de  $\text{CO}_2$  durante el almacenaje y manipulación de los pellets, (iii) que parte del catalizador se encuentre formando compuestos inertes catalíticamente con especies de la materia mineral, tal y como se ha puesto de manifiesto en la caracterización mediante DRX previamente mostrada, etc. Sin embargo, la probada efectividad del potasio, responsable del incremento de la actividad y selectividad de los pellets hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto a la del correspondiente pirolizado sin catalizador, evidencia la presencia de una fracción activa catalíticamente que, tal y como se ha demostrado, deja de serlo en presencia de  $\text{SO}_2$ .

Por último, es interesante reflexionar sobre la naturaleza de los sitios activos para la reducción de  $\text{NO}_x$ . Una de las principales limitaciones del estudio presentado en esta memoria, así como el de otros muchos estudios de gasificación de carbón catalizada por potasio tanto con  $\text{NO}_x$  como con otras moléculas gaseosas oxidantes, es la incertidumbre sobre qué especies de potasio son las activas catalíticamente, es decir, sobre cuál es la naturaleza de los sitios activos del catalizador sobre los que se quimisorbe inicialmente el gas, para transferir posteriormente el oxígeno a la superficie del carbón cerrando el ciclo de oxidación-reducción. Algunos autores [13,14] han propuesto que la especie activa es

un subóxido no estequiométrico formulado como “ $K_xO_y$ ”, especie que se oxida formando otro óxido “ $K_xO_{y+1}$ ” tras la quimisorción disociativa del NO. En estos estudios, las muestras de potasio y carbón activo empleadas fueron pretratadas in situ en atmósfera inerte hasta 900°C antes de llevar a cabo las diferentes reacciones con NO (RTP y RI entre otras), temperatura suficiente para que el propio carbón reduzca al catalizador a un estado de oxidación con estequiometría  $K_xO_y$  o incluso potasio metálico, tal y como sugieren estos autores. En esta memoria de tesis, sin embargo, no se ha llevado a cabo dicho pretratamiento, por lo que estas conclusiones no son directamente extrapolables, aunque parece razonable pensar que la especie activa sea también un óxido de potasio de estequiometría, hasta el momento, no determinada. De hecho, ciertos autores apuntan la actividad catalítica que presenta la superficie del  $K_2O$  hacia la reacción NO-carbón [50].

A pesar de que la naturaleza química de la especie de potasio activa no se conoce, los resultados presentados y discutidos en la presente sección permiten clarificar ciertos aspectos interesantes del mecanismo de actuación del catalizador:

– La vía catalítica (quimisorción disociativa de  $NO_x$  en el catalizador y trasvase de oxígeno al carbón con emisión posterior de  $CO_2$ ) gobierna el proceso de reducción de  $NO_x$  bajo las condiciones experimentales de este estudio, incluso a temperaturas tan altas como 550°C. Esto se confirma por la baja reactividad de los pellets con altos contenidos en potasio cuando el  $SO_2$  (que inactiva completamente al catalizador) está presente. La muestra con el contenido más bajo en potasio es la que presenta mayor contribución de ataque directo de  $O_2$  (y también de  $NO_x$ ), como se deduce del perfil de reacción observado en la Figura 8.12c. Hay que recordar que dicha muestra se caracteriza por un perfil de emisión de  $CO_2$  sensiblemente diferente al del resto en reacciones isoterma de larga duración a 350°C (ver Figura 5.5 en Capítulo 5).

– Se puede asumir que la cantidad de potasio activo catalíticamente aumenta con el porcentaje de metal total introducido en las muestras, lo que explica que los pellets mejoren su comportamiento al incrementarse la cantidad de potasio (aumento de la selectividad global hacia  $NO_x$ , aumento de las conversiones máximas de  $NO_x$  conseguidas en  $RI_d$  así como superiores cantidades de  $NO_x$  eliminadas por gramo de muestra libre de cenizas).

#### 4.- CONCLUSIONES.

A partir de este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- (i) Es posible llevar a cabo la reducción de  $NO_x$  en mezclas gaseosas multicomponentes con  $NO_x$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$  empleando pellets de carbón y potasio. No es posible, sin embargo, llevar a cabo dicha reducción en presencia de  $SO_2$ .
- (ii) La presencia de vapor de agua en la mezcla de gases reactiva aumenta la actividad de los pellets debido a que esta especie contribuye a la gasificación del carbón con la consecuente creación de sitios  $C_f$ . Dicho aumento, sin embargo, origina una cierta disminución de la selectividad hacia los óxidos de nitrógeno, por lo que se reducen menores cantidades totales de  $NO_x$  por unidad de masa de muestra que en mezclas gaseosas de  $NO_x/O_2/N_2$ .
- (iii) La presencia de dióxido de carbono en la mezcla de gases disminuye la actividad de los pellets hacia la reducción de  $NO_x$  debido a la desactivación parcial del catalizador. Dicha desactivación también origina una disminución de la selectividad hacia los óxidos de nitrógeno, reduciéndose, al igual que en el caso

del vapor de agua, menores cantidades totales de  $\text{NO}_x$  por unidad de masa de muestra que en mezclas gaseosas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ .

- (iv) Cuando coexisten  $\text{CO}_2$  y vapor de agua en la mezcla de gases reactiva se produce un efecto combinado de la desactivación del catalizador, originada por el  $\text{CO}_2$ , y del aumento de la actividad, originado por el  $\text{H}_2\text{O}$ . La selectividad y la cantidad de  $\text{NO}_x$  reducida por unidad de masa de pellet en estas mezclas reactivas multicomponentes siguen siendo, sin embargo, superiores a las alcanzadas por el pirolizado sin catalizador.
- (v) La presencia de dióxido de azufre en la mezcla de gases reactiva anula completamente la actividad de los pellets debido al envenenamiento del catalizador por quimisorción irreversible con formación de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a bajas temperaturas ( $350^\circ\text{C}$ ) y de otras especies ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o/y  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) cuando la temperatura de reacción es mayor y se alcanzan altos porcentajes de quemado.
- (vi) Es posible determinar el porcentaje de potasio sulfatado por quimisorción irreversible de  $\text{SO}_2$ , directamente relacionado con el activo catalíticamente para la reducción de  $\text{NO}_x$ . Dicho porcentaje sulfatado no supera en ningún caso el 6% del potasio total (excepto en aquellos ensayos que transcurren en régimen no isoterma), lo que indica que hay un elevado porcentaje de potasio que no es activo catalíticamente.

**5.- BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1261 (1993).
- [2] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1363 (1993).
- [3] P. Harter. *Acidic deposition-ecological effects on surface waters*. IEA Coal Research. Londres (1989).
- [4] P. Harter. *Acidic deposition-ecological effects on soils and forest*. IEA Coal Research. Londres (1989).
- [5] P. Harter. *Acidic deposition-materials and health effects*. IEA Coal Research. Londres (1986).
- [6] H. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* **78**, L1 (1991).
- [7] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [8] A. Kohl y R. Nielsen. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company. Texas (1997).
- [9] A. Hjalmarsson y H.N. Soud.  *$\text{NO}_x$  Control installations on coal-fired plants*. IEA Coal Research. Londres (1991).
- [10] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [11] J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl y J. Find. *Carbon* **38**, 729 (2000).
- [12] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J.Chem.Soc., Chem Commun.* 1085 (1984).
- [13] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [14] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995).
- [15] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 540 (1995).

- [16] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 976 (1995).
- [17] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [18] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [19] A. Bueno López, A. García García, C. Salinas Martínez de Lecea, C. McRae y C.E. Snape. *Energy Fuels* **16**, 997 (2002).
- [20] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Energy Fuels* **13**, 1145 (1999).
- [21] S.L. Wu y K. Lisa. *Energy Fuels* **12**, 457 (1998).
- [22] P. Thormählen, E. Fridell, N. Cruise, M. Skoglundh y A. Palmqvist. *Appl. Catal. B* **31**, 1 (2001).
- [23] H. Yamashita y A. Tomita. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [24] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Fuel* **76**, 475 (1997).
- [25] J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm y A.F. Trotman-Dichensen. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol 1. Pergamon Press. Oxford (1973).
- [26] J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm y A.F. Trotman-Dichensen. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol 2. Pergamon Press. Oxford (1973).
- [27] N.N. Greenwood y A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Pergamon Press. Oxford (1984).
- [28] D.R. Lide. (Ed). "Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press. 74ª Edición (1994).
- [29] I. Mochida, Y. Kawabuchi, S. Kawano, Y. Matsumura y M. Yoshikawa. *Fuel* **6**, 543 (1997).
- [30] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas y J.J.M. Órfão. *Carbon* **37**, 1379 (1999).
- [31] P. García, F. Coloma, C. Salinas Martínez de Lecea y F. Mondragón. *Fuel Proc. Technol.* **77**, 225 (2002).

- [32] Z. Du, A.F. Sarofim y J.P. Longwell. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity; Eds. J. Lahaye and P. Ehrburger, NATO ASI Series. 192 Cadarache (1991).
- [33] R. Phillips, F.J. Vastola y P.L. Walker Jr. *Carbon* **8**, 205 (1970).
- [34] R. Meijer. *Tesis doctoral*. Universidad de Amsterdam. (1992).
- [35] H. Cheng, D.B. Reiser y S. Dean Jr. *Catal. Today* **50**, 579 (1999).
- [36] Capítulo quinto de esta memoria.
- [37] A. Bueno López, A. García García, J.A. Caballero Suárez y A. Linares-Solano. "Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the  $NO_x$  reduction process by potassium-containing coal pellets". *Fuel*. En prensa (2002).
- [38] R.T. Yang y N. Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 825 (1994).
- [39] A. Hjalmarsson.  *$NO_x$  control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [40] J. Moulijn y F. Kapteijn. *Carbon* **33**, 1155 (1995).
- [41] W.F. DeGroot y G.N. Richards. *Carbon* **29**, 179 (1991).
- [42] J.P. Bartek, F.J. Vastola y P.L. Walker. *10<sup>th</sup> Carbon Conference* 92 (1973).
- [43] C.R. Nelson y J.L. Cox. *J.Phys.Chem.* **89**, 892 (1985).
- [44] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [45] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [46] M.J. Muñoz Guillena, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Surf. Sci.* **81**, 409 (1994).
- [47] C.H. Bartholomew. *Appl. Cat. A* **212**, 12 (2001).
- [48] J.Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances* Vol 1. Wheingein. Alemania (1995).

- [49] J. Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances* Vol 2. Weingarten, Alemania (1995).
- [50] F. Guo, W.C. Hecker, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **41**, 179 (1996).



## **CAPÍTULO 9**

---

DISEÑO DE UN SISTEMA EN DOBLE LECHO PARA  
LA ELIMINACIÓN CONJUNTA DE SO<sub>2</sub> Y NO .

## 1.- INTRODUCCIÓN.

Las emisiones a la atmósfera de NO y NO<sub>2</sub>, genéricamente NO<sub>x</sub>, y de SO<sub>2</sub>, como consecuencia de la producción de energía a partir de carbón y de otros combustibles fósiles, tienen un grave impacto medioambiental al estar relacionadas con la nociva “lluvia ácida” [1,2]. Esto ha motivado la implantación de diversos procesos para reducir la concentración de estos contaminantes en las corrientes gaseosas emitidas por las fuentes estacionarias responsables de las emisiones, existiendo un interés por el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan producir energía minimizando la emisión de estos contaminantes [3].

En el caso de la reducción de las emisiones de dióxido de azufre, la mayor parte de los métodos implantados hoy en día en fuentes estacionarias de combustión, se basan en el empleo de sorbentes básicos, muchos de ellos compuestos de calcio. En estos procesos, el óxido de calcio reacciona con el SO<sub>2</sub> en presencia de un elevado porcentaje de oxígeno para formar sulfato cálcico, evitando así la expulsión del gas contaminante a la atmósfera. La optimización de la temperatura resulta fundamental, puesto que si ésta es demasiado baja no se produce la completa descomposición del precursor, Ca(OH)<sub>2</sub> o Ca(CO)<sub>3</sub> entre otros [4], necesaria para la generación del óxido de calcio y, por el contrario, a temperaturas elevadas, se produce la sinterización de las partículas de sorbente, reduciéndose su capacidad de retención [4]. En el caso del Ca(OH)<sub>2</sub> la temperatura óptima es del orden de 450-500°C, mientras que con carbonato cálcico se emplean temperaturas superiores [4].

Se han desarrollado numerosos procesos para llevar a cabo la eliminación de SO<sub>2</sub> empleando este tipo de sorbentes. En muchos de ellos, el sorbente actúa en el propio combustor, introduciéndose mezclado con el combustible o inyectándose adicionalmente. Otros sistemas de desulfuración actúan sobre la corriente gaseosa de post-combustión, inyectándose el sorbente en el propio sistema de conducciones de salida o habilitando un

nuevo reactor para llevar a cabo el tratamiento de desulfuración de la corriente gaseosa procedente del combustor [4].

Para evitar las emisiones de  $\text{NO}_x$  a la atmósfera, las estrategias desarrolladas son diferentes a las empleadas en el caso del  $\text{SO}_2$ . Una primera medida de control (*medidas primarias*) consiste en modificar el proceso de combustión para minimizar la formación de  $\text{NO}_x$ . Hay que tener en cuenta que una importante vía de formación de los óxidos de nitrógeno es por oxidación del  $\text{N}_2$  del aire a las elevadas temperaturas alcanzadas durante la combustión. Al igual que en el caso del dióxido de azufre, una segunda opción consiste en tratar los gases de post-combustión (*medidas secundarias*) [5]. En este sentido, el sistema más extendido, denominado SCR<sup>a</sup>, se basa en el empleo de agentes químicos, habitualmente  $\text{NH}_3$ , para reducir los óxidos de nitrógeno utilizando catalizadores adecuados, como por ejemplo  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportado sobre dióxido de titanio, óxido de hierro, carbón activado o zeolitas entre otros muchos [3,6,7]. La temperatura de operación del proceso depende del catalizador, variando entre 100-150°C para los carbones activados y 300-400 °C aproximadamente para los óxidos metálicos.

Actualmente, también se están desarrollando procesos combinados de eliminación simultánea de óxidos de nitrógeno y azufre en corrientes de post-combustión, aunque la mayor parte sólo se han ensayado a escala de laboratorio. Uno de los más prometedores, que sí ha llegado a aplicarse a nivel industrial, se basa en el empleo de carbón activado. En dicho proceso se elimina el dióxido de azufre en una primera etapa mediante oxidación catalítica en presencia de agua a 90-150°C, generándose ácido sulfúrico que queda retenido en el carbón. Los óxidos de nitrógeno son reducidos con amoníaco en una segunda etapa, actuando el propio carbón como catalizador. El proceso transcurre en un reactor de lecho móvil en el que el carbón desciende desde la parte superior hasta la base del mismo, para ser transportado una vez saturado a una cámara de

---

<sup>a</sup> Selective Catalytic Reduction.

regeneración que lo trata térmicamente a 400-450°C, obteniéndose una corriente rica en  $\text{SO}_2$ . Aún quedan por resolver, sin embargo, ciertos inconvenientes como el sobrecalentamiento del carbón o la corrosión y taponamiento del regenerador de  $\text{SO}_2$  [3,5].

El proceso de reducción de  $\text{NO}_x$  con pellets de carbón estudiado en esta memoria de tesis sería una alternativa a los sistemas SCR habitualmente empleados en la eliminación de  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas de post-combustión. Sin embargo, tal y como se ha demostrado en el capítulo anterior, el dióxido de azufre “envenena” el catalizador por un proceso irreversible de quimisorción, sulfatando el potasio empleado como catalizador y bloqueando sus sitios activos, inhibiendo la capacidad de reducción de los pellets. Según esto, la reducción de  $\text{NO}_x$  con este tipo de materiales sólo puede llevarse a cabo en corrientes gaseosas que no contienen  $\text{SO}_2$  o en corrientes previamente desulfuradas.

A partir de estudios previos llevados a cabo en el Departamento de Química Inorgánica, es bien conocida la capacidad de ciertos compuestos de calcio de retener  $\text{SO}_2$  a bajas y moderadas temperaturas [8-15]. Uno de los compuestos con los que se han obtenido retenciones satisfactorias a temperatura moderada (300-500°C) es el óxido de calcio procedente de la descomposición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , habiéndose conformado incluso briquetas tanto de este precursor puro como mezclado con materiales carbonosos [15].

Afortunadamente, la temperatura de retención de  $\text{SO}_2$  con óxido de calcio procedente de la descomposición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  está dentro de la “ventana de reactividad” (325-475°C) de determinados pellets de potasio/carbón estudiados en capítulos precedentes de esta memoria, intervalo de temperaturas útil para la reducción de  $\text{NO}_x$ . Esto hace pensar en la posibilidad de emplear un doble lecho de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y

pellets de potasio/carbón para llevar cabo la eliminación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  respectivamente, operando ambos tipos de pellets simultáneamente a la misma temperatura y en un único reactor. Las ventajas que, a priori, muestra este sistema combinado de eliminación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  son: (i) que ambos lechos podrían estar conformados como pellets o briquetas, lo que aseguraría una buena compatibilidad entre lechos minimizando el mezclado por caída de partículas del lecho superior al inferior. El empleo de pellets o briquetas también minimiza las pérdidas de carga, puesto que se disminuyen las limitaciones al paso del gas respecto a lechos pulverulentos; (ii) las materias primas son económicas; (iii) no es necesario emplear dos reactores; (iv) no es necesario precalentar o enfriar los gases de post-combustión como ocurre en otros procesos, puesto que la temperatura de operación del doble lecho sería similar a la que tienen dichos gases una vez atravesado el filtro de partículas (“zona post-economiser”), con el consiguiente ahorro energético y económico.

En este noveno capítulo de la memoria, último de los dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales, se analiza la posibilidad de llevar a cabo la eliminación consecutiva de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  en un doble lecho consistente en dos zonas: una zona superior compuesta por pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y una zona inferior compuesta por pellets de potasio/carbón. Los objetivos concretos de este estudio son:

- (i) Analizar la influencia de la temperatura sobre el proceso de retención de  $\text{SO}_2$  con pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en una corriente gaseosa con  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  en concentraciones similares a las de una corriente tipo de post-combustión.
- (ii) Seleccionar una temperatura apropiada para llevar a cabo conjuntamente la retención de  $\text{SO}_2$  con pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la reducción de  $\text{NO}_x$  con pellets de potasio/carbón y estudiar la posibilidad de eliminar simultáneamente ambos contaminantes empleando un lecho doble compuesto de estos dos tipos de pellets.

- (iii) Analizar la influencia de la relación  $\text{masa}_{\text{pellets Ca(OH)}_2} / \text{masa}_{\text{pellets potasio/carbón}}$  sobre la capacidad de eliminación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  del doble lecho, con objeto de que la corriente quede desulfurada antes de llegar a la zona inferior de pellets de potasio/carbón (manteniendo dicha desulfuración durante un tiempo prolongado).

## 2.- EXPERIMENTAL.

### 2.1. Preparación y caracterización de las muestras.

En este capítulo se han empleado dos tipos de pellets de diferente naturaleza, preparados tal y como se describe a continuación:

- *Pellets de hidróxido cálcico:*

El hidróxido cálcico comercial empleado en la preparación de estos pellets ha sido suministrado por PANREAC y tiene un 95% de pureza según datos del proveedor. Al hidróxido cálcico, originalmente pulverulento, se le añade la mínima cantidad de agua necesaria para que quede totalmente mojado, y se agita hasta obtener una “papilla” homogénea. A continuación, la papilla se introduce en el dispositivo de extrusión, descrito en el tercer capítulo de esta memoria y mostrado en la Figura 3.2 de dicho capítulo, para ser conformada. Los pellets obtenidos originalmente, con un diámetro de 1 mm y una longitud variable del orden de varios centímetros, son secados en una estufa convencional a 110°C durante dos horas, y son fragmentados longitudinalmente en pellets homogéneos de 0,8 cm de longitud aproximadamente.

Se ha estudiado la descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$  empleado en la preparación de estos pellets en un equipo combinado TG-DSC-MS (TG-DSC de TA Instruments, modelo SDT 2960 y MS de Balzers Instruments, modelo GSD 300 T3).

- *Pellets de carbón mineral y potasio:*

Para este estudio se ha escogido la muestra denominada A3-16,8-AH-700, puesto que estos pellets permitieron reducir la máxima cantidad de  $\text{NO}_x$  ( $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ , a  $350^\circ\text{C}$  [16,17]), tal y como se discutió previamente en el quinto capítulo de la memoria. El método de preparación se describió en el tercer capítulo de la memoria y, en las Tablas 5.1 y 5.2 del quinto capítulo, se incluyó la caracterización de estos pellets.

## 2.2. Experimentos de retención de $\text{SO}_2$ /reducción de $\text{NO}_x$ .

Se han llevado a cabo dos tipos de experimentos en condiciones isoterma a diferentes temperaturas:

### *Retención de $\text{SO}_2$ mediante pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :*

Se han realizado experimentos de retención de  $\text{SO}_2$  a diferentes temperaturas comprendidas entre  $250$  y  $650^\circ\text{C}$  empleando pellets de hidróxido cálcico. En estos ensayos, la muestra (entre  $1$  y  $10 \text{ g}$  de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  según el caso) es calentada en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  ( $620 \text{ ml/min}$ ) hasta la temperatura de reacción, manteniéndose a dicha temperatura durante el tiempo necesario (entre  $10$  y  $60$  minutos, en función de la masa empleada y de la temperatura) para asegurar la completa deshidratación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , si es el caso <sup>b</sup>. A continuación, se permuta el flujo de nitrógeno por una mezcla gaseosa de similar caudal con la siguiente composición:  $0,2 \%$  de  $\text{NO}_x$ ,  $0,04 \%$  de  $\text{SO}_2$ ,  $5\%$  de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  como gas portador. Las concentraciones de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  seleccionadas son comparables a los de una corriente gaseosa de post-combustión típica [3]. La

---

<sup>b</sup> Según estudios previos, el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  descompone a  $T \sim 400^\circ\text{C}$  [19].

duración de los experimentos ha sido diferente según los objetivos de cada ensayo, variando entre un mínimo de 2 horas y un máximo de 35 horas aproximadamente.

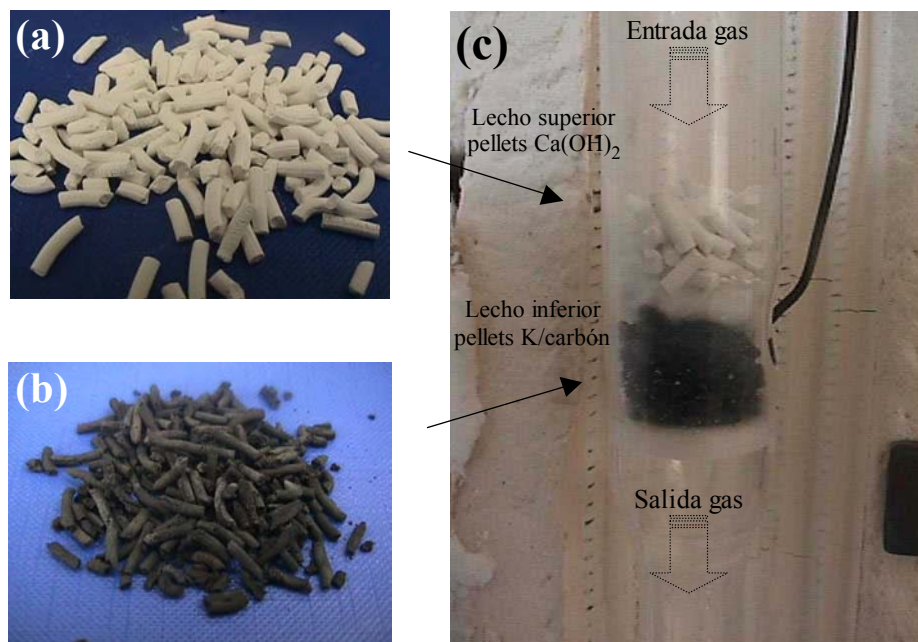
- *Eliminación conjunta de  $\text{SO}_2$  mediante pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de  $\text{NO}_x$  mediante pellets de potasio/carbón.*

Se han llevado a cabo reacciones isoterma a  $450^\circ\text{C}$  empleando un doble lecho compuesto de los dos tipos de pellets previamente descritos y una mezcla gaseosa similar a la utilizada en los ensayos descritos anteriores ( $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ ; 620 ml/min). Antes de introducir la mezcla reactiva, la muestra es calentada en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  (620 ml/min) hasta la temperatura de reacción, manteniéndose en nitrógeno durante el tiempo necesario para asegurar la completa deshidratación de los pellets de hidróxido cálcico. En todos los ensayos se ha empleado 1 gramo de pellets de carbón y potasio, variándose la masa de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entre 1 y 10 gramos, según el experimento. Los ensayos se han prolongado durante el tiempo necesario para obtener un nivel de reducción de  $\text{NO}_x$  nulo. Dicho tiempo varía entre 15 y 38 horas aproximadamente, en función de la masa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  utilizada.

En la Figura 9.1 se muestra una composición de fotografías en la que se observan los pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figura 9.1a), los pellets de potasio/carbón (Figura 9.1b) y el doble lecho de pellets ubicado en el reactor (Figura 9.1c). Entre los pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y los de carbón mineral se ha colocado una cierta cantidad de lana de cuarzo para evitar el contacto entre ambos lechos. Hay que tener en cuenta que los compuestos de calcio catalizan la gasificación de carbón con  $\text{NO}$  [18] (y con otros gases oxidantes), por lo que, en un estudio preliminar como el llevado a cabo en este capítulo, es preferible evitar esta



posibilidad. Se ha comprobado que la lana de cuarzo es inerte a la temperatura de reacción frente a la mezcla de gases empleada en este estudio.



**Figura 9.1.** (a) Pellets de  $\text{Ca(OH)}_2$ , (b) pellets de potasio/carbón y (c) doble lecho de pellets ubicado en el reactor.

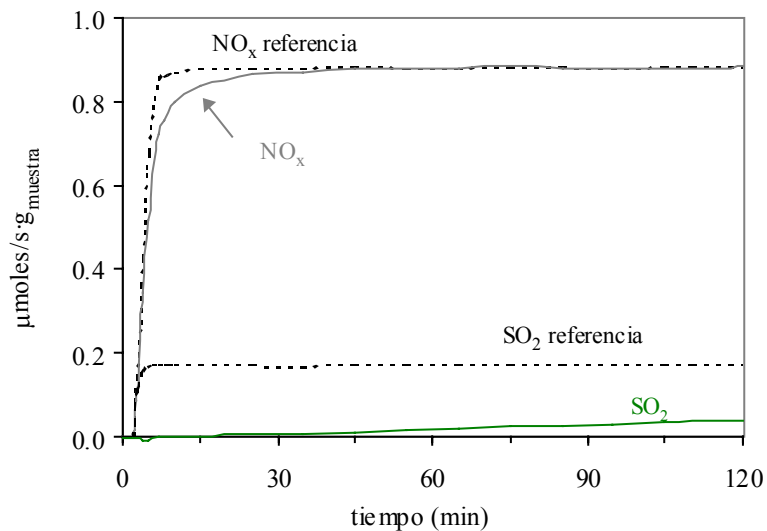
Todos los ensayos se han llevado a cabo empleando un reactor cilíndrico vertical de cuarzo de 2,3 cm de diámetro interno ubicado en un horno para el control de la temperatura. La mezcla de gases reactiva es introducida en el reactor por su extremo superior, y su composición tras la reacción es monitorizada durante los diversos ensayos mediante una serie de analizadores de gases específicos para la determinación de NO y  $\text{NO}_2$  (Binos 1004), CO y  $\text{CO}_2$  (Binos 100) y  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  (Binos 1001) conectados a la salida del reactor. Este dispositivo, al que se ha denominado R-AG, fue descrito detalladamente en el tercer capítulo de la memoria, sección 2.2.1.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Retención de $\text{SO}_2$ mediante pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

##### 3.1.1. Efecto de la temperatura de reacción.

En la Figura 9.2 se muestran, a modo de ejemplo, los caudales molares de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  durante una reacción isoterma de dos horas de duración llevada a cabo con los pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1 gramo de muestra) a  $450^\circ\text{C}$  con la mezcla gaseosa  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ . Las líneas punteadas representan los caudales molares de referencia de ambos gases, monitorizados en un ensayo similar realizado en ausencia de pellets, denominado habitualmente “blanco”.



**Figura 9.2.** Caudales molares de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  durante una reacción isoterma a  $450^\circ\text{C}$  (1 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ ).

Tal y como se observa en la Figura, hay una importante retención de  $\text{SO}_2$  durante las dos horas de reacción, puesta de manifiesto por el bajo caudal molar que presenta este gas respecto al de referencia. Durante los primeros minutos, la retención es del 100% del  $\text{SO}_2$  introducido en la mezcla de gases reactiva, aumentando progresivamente el caudal molar de este gas conforme se va sulfatando la muestra. Tras las dos horas de experimento, sin embargo, éstos aún presentan una notable actividad, siendo la reducción al final del ensayo del 76% del  $\text{SO}_2$  introducido. En estudios previos llevados a cabo en este laboratorio se demostró que la retención de  $\text{SO}_2$  (en presencia de  $\text{O}_2$ ) con óxido de calcio procedente de la descomposición del correspondiente hidróxido o carbonato, a esta temperatura, da lugar a la formación de una mezcla de sulfito y sulfato cálcico [9,19]. También se confirmó que el sulfito cálcico puede ser descompuesto mediante un tratamiento térmico de regeneración a  $880^\circ\text{C}$  en nitrógeno [19], recuperando la mayor parte del dióxido de azufre retenido como sulfito, lo que hace pensar en la posible recuperación de al menos parte del  $\text{SO}_2$  retenido. Este aspecto, sin embargo, escapa a los objetivos de este estudio.

Respecto al nivel de  $\text{NO}_x$ , las curvas mostradas en la Figura 9.2 ponen de manifiesto una pequeña eliminación de  $\text{NO}_x$  de la corriente gaseosa durante los primeros minutos de reacción, aunque ésta es mucho menos importante que la de  $\text{SO}_2$ . Hay que tener en cuenta que a la temperatura de reacción, el nitrato cálcico ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) es una especie estable, lo que hace pensar en su posible formación por reacción entre el óxido de calcio y los óxidos de nitrógeno. Así, por ejemplo, la temperatura de fusión del nitrato cálcico, orientativa de su estabilidad, es de  $561^\circ\text{C}$  [20], superior a la temperatura a la que se ha llevado a cabo el ensayo. Resulta razonable pensar, por lo tanto, en la posible formación de esta especie, aunque este hecho no ha sido probado mediante su identificación experimental. De cualquier modo, resulta clara la tendencia del óxido de calcio por quimisorber preferentemente  $\text{SO}_2$  respecto a  $\text{NO}_x$ , si fuese el caso. Esto resulta razonable teniendo en cuenta que el sulfito y sulfato cálcico son especies más estables

que el nitrato, hecho puesto de manifiesto, por ejemplo, por los energías libres de reacción y de formación de estos compuestos a  $427^\circ\text{C}$  [21,22] resumidos en la Tabla 9.1.

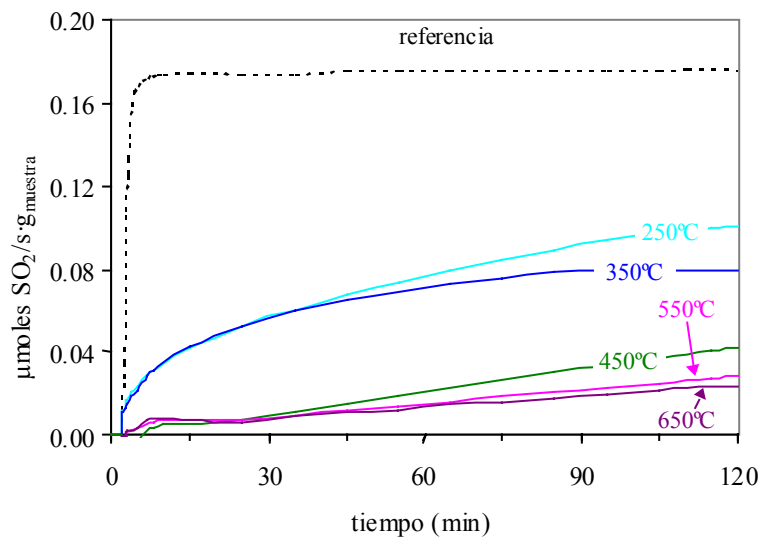
**Tabla 9.1.** Datos termodinámicos relativos a  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Compuesto	$\Delta G_f (427^\circ\text{C})$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{reacción}} (427^\circ\text{C})$ (kJ/mol)
$\text{CaSO}_3$	-960,8	-653,8
$\text{CaSO}_4$	-1167,1	-860,1
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-485,3	-640,8

Por lo tanto, desde un punto de vista termodinámico, parece justificada la mayor tendencia hacia la formación de sulfito y sulfato cálcico respecto al nitrato cálcico.

Para analizar la influencia de la temperatura sobre la capacidad de retención de  $\text{SO}_2$  de estos pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se han llevado a cabo reacciones isoterma a diferentes temperaturas comprendidas entre  $250$  y  $650^\circ\text{C}$ , similares a la previamente discutida. Es importante recordar, tal y como se ha comentado en la Introducción de este capítulo, que en el estudio del efecto de la temperatura sobre la reducción de  $\text{NO}_x$  con pellets de carbón, presentado en el quinto capítulo de esta memoria, se demostró que el intervalo de temperaturas óptimo para llevar a cabo la reducción de  $\text{NO}_x$  con la muestra A3-16,8-AH-700 está dentro del seleccionado para realizar este nuevo estudio de la eliminación de  $\text{SO}_2$  con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En el quinto capítulo se demostró que la muestra A3-16,8-AH-700 presenta una “ventana de reactividad” entre  $325^\circ\text{C}$  y  $475^\circ\text{C}$ , determinada a partir de ensayos de RTP con una mezcla gaseosa compuesta de  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ , en la que hay reducción de  $\text{NO}_x$  sin que se produzca consumo apreciable de  $\text{O}_2$ .

En la Figura 9.3 se muestra el caudal molar de  $\text{SO}_2$  durante los ensayos de retención con pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a diferentes temperaturas así como el nivel de referencia:

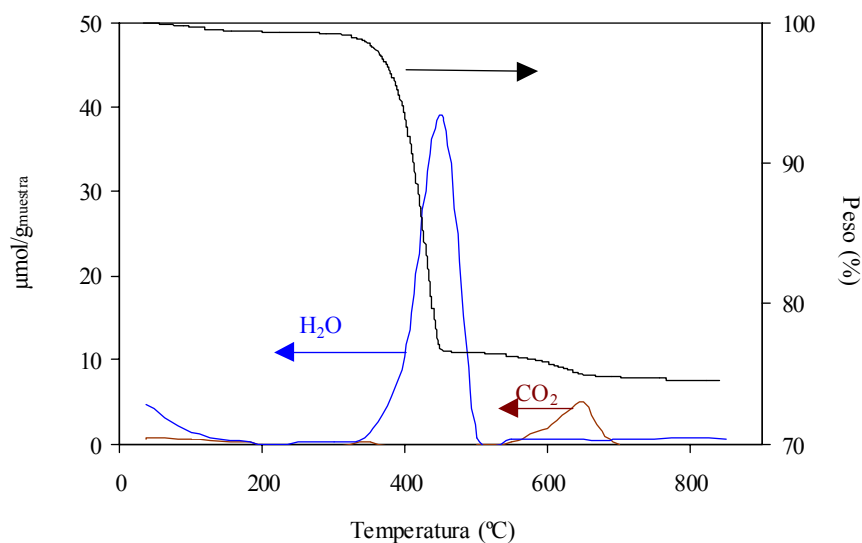


**Figura 9.3.** Caudal molar de  $\text{SO}_2$  durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  a diferentes temperaturas de reacción empleando la mezcla gaseosa  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ .

A cualquier temperatura se observa retención de  $\text{SO}_2$ , siendo en todos los casos, como resulta razonable, más importante al comienzo de los ensayos, disminuyendo progresivamente con el tiempo debido a la progresiva saturación del sorbente. Para todas las temperaturas estudiadas, los pellets conservan parte de su capacidad de retención tras las dos horas de experimento.

Tal y como es de esperar en cualquier proceso de quimisorción, la capacidad de retención de  $\text{SO}_2$  aumenta con la temperatura. Esta tendencia podría ser debida a que la retención de  $\text{SO}_2$  comienza en la zona más externa de las partículas de sorbente que componen los pellets, lo que crea una película de producto que dificulta el acceso del gas al interior de las mismas [9]. Este acceso se ve favorecido con el aumento de la temperatura, permitiendo la retención sobre átomos de calcio cada vez más internos.

Resulta significativa la notable disminución del caudal molar de  $\text{SO}_2$  entre 350 y 450°C, cuantitativamente mayor a la observada entre cualquier otro par de temperaturas consecutivas. Tal y como se aprecia en la Figura, a 250 y 350°C, el caudal molar de  $\text{SO}_2$  es equivalente durante gran parte del experimento, sólo apreciándose una cierta actividad algo mayor a 350°C transcurrido un cierto tiempo. Un fenómeno parecido se observa en los ensayos llevados a cabo a 450, 550 y 650°C. Este salto cuantitativo entre 350 y 450°C debe ser atribuido a la naturaleza de la especie activa a cada temperatura. Tal y como se demuestra a continuación, el  $\text{Ca(OH)}_2$  se descompone generando el correspondiente óxido a partir de 350°C aproximadamente, especie que presenta una capacidad de retención de  $\text{SO}_2$  mayor que su precursor. Esta descomposición se observa claramente en la Figura 9.4, en la que se presenta la pérdida de masa y la evolución de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  durante un tratamiento térmico en  $\text{N}_2$  realizado al  $\text{Ca(OH)}_2$  empleado en la preparación de los pellets.



**Figura 9.4.** Tg-MS durante un tratamiento térmico (25-900°C en N<sub>2</sub>) del Ca(OH)<sub>2</sub> empleado en la preparación de los pellets.

La importante pérdida de masa en torno a 425°C es debida a la eliminación de agua como consecuencia de la descomposición del hidróxido. La pequeña pérdida a temperaturas mayores, coincidente con una cierta evolución de CO<sub>2</sub>, pone en evidencia que el hidróxido ha sufrido una pequeña carbonatación durante su almacenaje o manipulación, lo que no resulta extraño dada la conocida tendencia a la carbonatación de este tipo de compuestos [23].

Según los resultados de este estudio, por lo tanto, la retención de SO<sub>2</sub> con pellets de Ca(OH)<sub>2</sub> es más efectiva a temperaturas superiores a la de descomposición del Ca(OH)<sub>2</sub> (entre 350°C y 450°C). Sin embargo, un aumento de la temperatura por encima de este valor (de 450°C a 550 y 650°C) sólo produce un aumento moderado de la retención, como reflejan los valores numéricos extraídos de la Figura 9.3 y recogidos en la Tabla 9.2. En dicha tabla se incluyen las cantidades totales de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> eliminadas

de la corriente gaseosa durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  (en  $\text{mg} / \text{g Ca(OH)}_2$ ) y la conversión molar de calcio (X), expresada en moles de  $\text{SO}_2$  retenidos por cada mol de calcio. Considerando una estequiometría Ca:S de 1:1, este último parámetro podrá tomar valores entre 0 y 1, y será representativo de la fracción másica de calcio que ha quimisorbido  $\text{SO}_2$ , es decir, del aprovechamiento del sorbente.

**Tabla 9.2.** Cantidades totales de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  eliminadas de la corriente gaseosa ( $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ ) y conversión molar (X) durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ .

Temperatura (°C)	( $\text{mg SO}_2/\text{g Ca(OH)}_2$ ) <sub>2h</sub>	$X_{2\text{h}}$ (moles $\text{SO}_2/\text{mol Ca(OH)}_2$ )	$\text{mg NO}_x/\text{gCa(OH)}_2$
250	46,0	0,05	2,5
350	49,2	0,06	3,8
450	70,4	0,08	3,0
550	72,6	0,08	3,3
650	73,3	0,08	2,8

Las cantidades de  $\text{SO}_2$  eliminadas de la corriente gaseosa durante las dos horas, expresadas en  $\text{mgSO}_2/\text{gCa(OH)}_2$ , sufren un claro aumento entre 350 y 450°C, en concordancia con la mencionada descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esto repercute en un mejor aprovechamiento del sorbente ( $X_{2\text{h}}$ ), tal y como se observa al estimar dicho parámetro. Este aprovechamiento, sin embargo, es bajo en todos los casos, e indica que durante los ensayos se ha quimisorbido  $\text{SO}_2$  en un 5-8% del  $\text{Ca(OH)}_2$  empleado. A modo comparativo, M.J.Muñoz y col. [9] alcanzan una relación molar  $\text{SO}_2/\text{CaO}$  (empleando  $\text{CaCO}_3$  como precursor y llevando a cabo la retención a 900°C) de 0,21 tras dos horas y de 0,60 prolongando el tiempo a 20 horas. Hay que tener en cuenta que, en los datos



presentados en la Tabla 9.2, al tomar un tiempo arbitrario de dos horas para llevar a cabo los ensayos, al final de los mismos aún queda parte del sorbente susceptible de reaccionar que no lo ha hecho, de ahí las bajas conversiones molares.

En referencia a las pequeñas cantidades de  $\text{NO}_x$  eliminadas de la corriente gaseosa, el valor de éstas oscila entre 2,5 y 3,8  $\text{mgNO}_x/\text{gCa(OH)}_2$ , muy inferiores en todos los casos a las de  $\text{SO}_2$ . Es importante resaltar que, a cualquiera de las temperaturas estudiadas, la eliminación de  $\text{NO}_x$  sólo ocurre durante los primeros minutos de reacción, tal y como se observa en la Figura 9.2 correspondiente al ensayo realizado a  $450^\circ\text{C}$  y discutido a modo de ejemplo.

Llegado este punto, hay que recordar que la muestra A3-16,8-AH-700 mostró un límite superior de temperatura a  $450^\circ\text{C}$ , para llevar a cabo la reducción de  $\text{NO}_x$ . Superado este umbral, la reducción de  $\text{NO}_x$  transcurre en régimen no isoterma y el consumo de carbón se produce principalmente por combustión con  $\text{O}_2$ . Según lo expuesto hasta ahora, parece que la temperatura óptima para llevar a cabo la eliminación simultánea de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  empleando pellets de  $\text{Ca(OH)}_2$  y pellets de potasio/carbón respectivamente está en torno a  $450^\circ\text{C}$ .

Para que dicha eliminación conjunta sea factible, sin embargo, sería deseable alcanzar niveles de reducción de  $\text{SO}_2$  próximos al 100% con los pellets de  $\text{Ca(OH)}_2$ , evitando así el envenenamiento del catalizador de potasio por quimisorción de  $\text{SO}_2$  sobre los sitios activos del mismo. En los ensayos de dos horas mostrados hasta el momento, desafortunadamente, estos niveles sólo se alcanzan durante unos pocos minutos al comienzo de algunos de los experimentos.

### 3.1.2. Efecto de la masa de muestra.

Para tratar de prolongar el tiempo durante el cual es posible mantener un nivel de reducción de  $\text{SO}_2$  del 100%, se han realizado nuevos ensayos en condiciones isoterma a  $450^\circ\text{C}$ , empleando diferentes masas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La duración de estos ensayos ha sido variable (entre 2 y 35 horas aproximadamente), prolongándose durante todo el tiempo que se ha mantenido una reducción de  $\text{SO}_2$  del 100%.

En la siguiente tabla se resumen los resultados de estos ensayos, incluyéndose el tiempo que se ha conseguido mantener la reducción del 100% de  $\text{SO}_2$  en cada caso ( $t_{100-\text{SO}_2}$ ), la cantidad de  $\text{SO}_2$  retenida durante ese periodo de tiempo ( $(\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2})_{100}$ ) y la conversión molar del óxido de calcio ( $X_{100}$ ), estimado a partir de la cantidad de  $\text{SO}_2$  retenida hasta ese momento. Es importante resaltar que estos parámetros están relacionados con conversiones del 100%, dado que se precisa una corriente completamente desulfurada. También se han determinado las pequeñas cantidades de  $\text{NO}_x$  totales eliminadas de la corriente gaseosa en estos experimentos.

**Tabla 9.3.**  $t_{100-\text{SO}_2}$ ,  $(\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2})_{100}$ ,  $X_{100}$  y cantidades totales de  $\text{NO}_x$  eliminadas de la corriente gaseosa ( $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ ) durante las RI a  $450^\circ\text{C}$  con diferentes masas de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

masa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g)	$t_{100-\text{SO}_2}$ (horas)	$(\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2})_{100}$	$X_{100}$ (moles $\text{SO}_2/\text{mol CaO}$ )	$\text{mg NO}_x/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$
1	0,1	2,9	<0,01	3,0
2	0,9	17,3	0,02	3,2
3	3,4	51,9	0,06	2,9
4	7,1	77,8	0,09	3,1
10	34,6	147,0	0,17	3,0

Estos resultados ponen de manifiesto que al aumentar la masa de muestra aumenta el tiempo durante el que se mantiene la eliminación completa del  $\text{SO}_2$ , ascendiendo desde unos pocos minutos con la mínima masa estudiada hasta un máximo de 34,6 horas aproximadamente al emplear 10 gramos de pellets, lo que resulta sumamente interesante según los objetivos de este estudio.

Es importante resaltar que el parámetro  $t_{100-\text{SO}_2}$  no aumenta proporcionalmente con la masa de muestra, sino que su incremento es superior al de dicha masa. Esto está en concordancia con el aumento la cantidad de  $\text{SO}_2$  retenida expresada como  $(\text{mgSO}_2/\text{gCa}(\text{OH})_2)_{100}$  así como de la conversión molar del CaO ( $X_{100}$ ) con el aumento de la masa. Esto no sería esperable si los ensayos se hubiesen prolongado durante el tiempo necesario para saturar completamente los sorbetes.

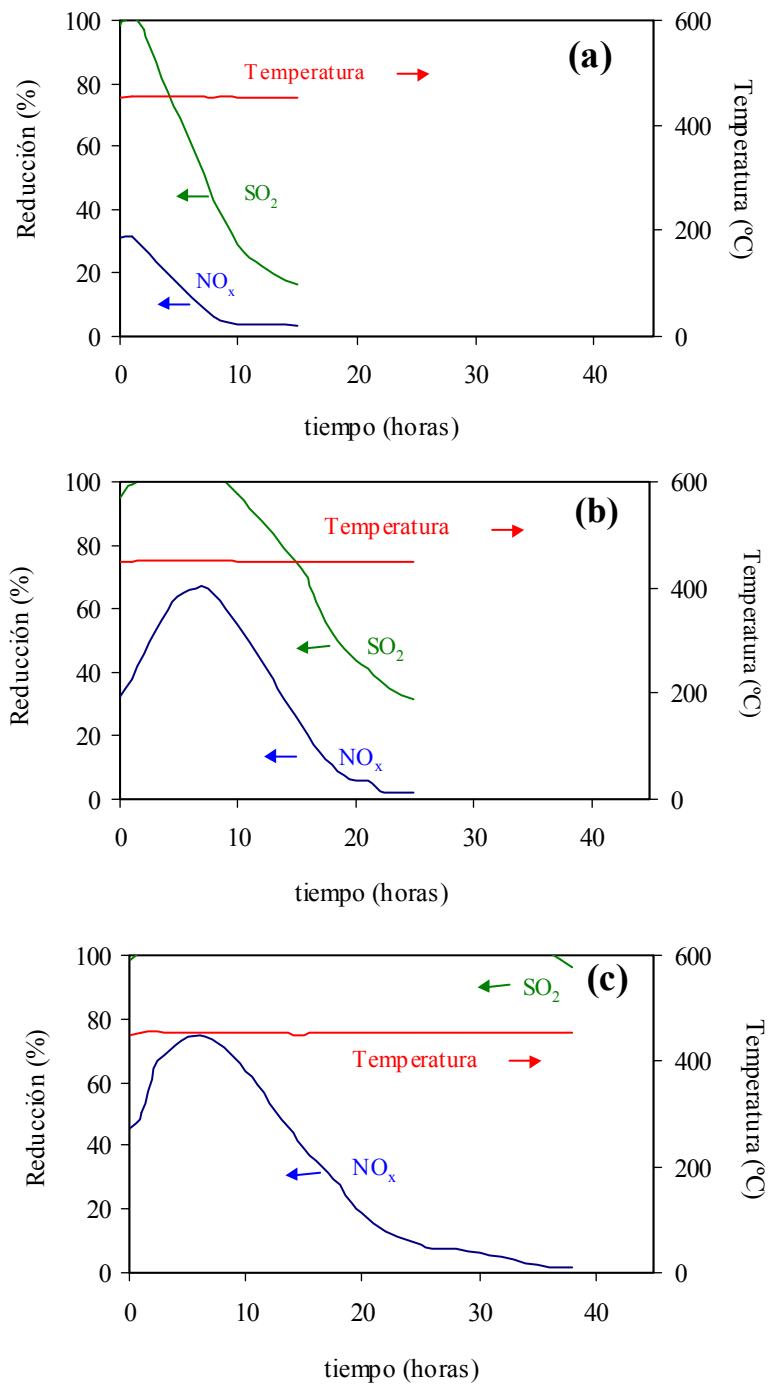
En referencia a los óxidos de nitrógeno, las cantidades eliminadas de la corriente gaseosa, expresadas por unidad de masa de pellets, son aproximadamente constantes y muy pequeñas, del orden de  $\sim 3 \text{ mgNO}_x/\text{gCa}(\text{OH})_2$ . Es importante resaltar que en estos ensayos la eliminación de  $\text{NO}_x$  también ocurre exclusivamente al comienzo de los experimentos, no prolongándose en ningún caso más de una hora.

A modo de resumen se puede concluir que, aumentando la masa de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , es posible prolongar el tiempo durante el que se mantiene una eliminación del 100% del  $\text{SO}_2$  presente en una corriente con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ , lo que hace pensar que es factible la desulfuración de la corriente gaseosa previamente a la reducción de los óxidos de nitrógeno con un segundo lecho de pellets de potasio/carbón.

### 3.2. Eliminación conjunta de $\text{SO}_2$ y $\text{NO}_x$ empleando un doble lecho constituido por pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y pellets de potasio/carbón.

Para analizar la posibilidad de operación de ambos lechos simultáneamente, se han llevado a cabo varios experimentos a  $450^\circ\text{C}$  empleando la mezcla gaseosa con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ . En todos los ensayos se ha utilizado una cantidad fija de un gramo de pellets de potasio/carbón (A3-16,8-AH-700), mientras que se han ensayado tres masas de pellets de hidróxido potásico: 1, 3 y 10 gramos respectivamente. Tal y como se ha expuesto en la sección experimental, los gases reactivos entran en el reactor por su parte superior, por lo que el lecho de pellets de hidróxido se ha ubicado sobre el de carbón, eliminándose en primera instancia el dióxido de azufre con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y a continuación los óxidos de nitrógeno con carbón.

En la Figura 9.5 se muestran las curvas correspondientes a la eliminación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  de la corriente gaseosa en cada uno de los tres ensayos, expresadas en porcentaje respecto a la concentración que tiene cada gas en la mezcla de gases reactiva. También se ha incluido la temperatura durante los experimentos, observándose que todos ellos transcurren en condiciones isoterma.



**Figura 9.5.** Reducción de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> durante los ensayos de eliminación conjunta de ambos contaminantes. (a) 1g Ca(OH)<sub>2</sub> + 1 g A3-16,8-AH-700, (b) 3g Ca(OH)<sub>2</sub> + 1 g A3-16,8-AH-700 y (c) 10g Ca(OH)<sub>2</sub> + 1 g A3-16,8-AH-700

Los perfiles mostrados en la Figura ponen de manifiesto ciertas similitudes en el comportamiento del doble lecho en los tres ensayos que hay que resaltar. En los tres casos se aprecia que hay un tiempo inicial más o menos prolongado en el que se elimina todo el  $\text{SO}_2$  de la corriente gaseosa. Durante ese tiempo, en los tres experimentos se alcanza un máximo de reducción de  $\text{NO}_x$ , muy diferente según la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  empleada.

Al analizar detenidamente las curvas correspondientes a la eliminación de  $\text{SO}_2$  se observa, tal y como era de esperar, que al aumentar la masa de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se incrementa el tiempo en el que se mantiene el 100% de reducción de este contaminante, en concordancia con los resultados previamente discutidos. Sin embargo, comparando, por ejemplo, el  $t_{100\text{-SO}_2}$  correspondiente al ensayo realizado con 3 g de hidróxido exclusivamente (3,4 horas, incluido en la Tabla 9.3) con el perfil de  $\text{SO}_2$  mostrado en la Figura 9.5b, se observa que la reducción del 100% de  $\text{SO}_2$  se mantiene un periodo más largo de tiempo en el ensayo llevado a cabo con el doble lecho (9,3 horas). Esto pone de manifiesto una clara contribución de los pellets de carbón mineral y potasio a la eliminación de  $\text{SO}_2$  en este ensayo o, visto de otro modo, evidencia que, una vez superada la capacidad de los pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de eliminar todo el  $\text{SO}_2$  de la corriente gaseosa, esta especie comienza a envenenar el catalizador de potasio del lecho inferior por formación de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , especie de gran estabilidad, tal y como se evidenció en el Capítulo 8.

Al analizar la reducción de  $\text{NO}_x$  se observa un comportamiento dispar entre la Figura 9.5a y las Figuras 9.5b y c. En los ensayos realizados con 3 y 10 g de hidróxido cálcico respectivamente, se observa un aumento inicial de la reducción de  $\text{NO}_x$  que alcanza un valor máximo al cabo de un cierto tiempo, en concordancia con el comportamiento de los pellets A3-16,8-AH-700 en mezclas gaseosas que no contienen  $\text{SO}_2$  ( $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ ) [16,17]. Este valor máximo es superior en el ensayo realizado con 10

gramos de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En la Figura 9.5a, sin embargo, se alcanza una reducción de  $\text{NO}_x$  máxima al comienzo del experimento que disminuye progresivamente hasta detenerse la reducción.

Estos perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  se pueden explicar teniendo en cuenta el mencionado envenenamiento del catalizador de potasio una vez superado el tiempo que los pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  son capaces de mantener el 100% de reducción de  $\text{SO}_2$ . Al emplear 1 gramo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figura 9.5a), el  $t_{100}\text{-SO}_2$  es inferior a una hora, por lo que el envenenamiento del catalizador de potasio y la consecuente disminución de la reducción de  $\text{NO}_x$  se produce al poco tiempo de haber comenzado el experimento. Al emplear 3 y 10 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figuras 9.5b y c respectivamente) se prolonga el  $t_{100}\text{-SO}_2$  respecto al ensayo realizado con 1g, lo que permite que los pellets de A3-16,8-AH-700 lleven a cabo la reducción de  $\text{NO}_x$  durante más tiempo sin que el potasio sufra “envenenamiento”. Al emplear 3 gramos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , sin embargo, el  $t_{100}\text{-SO}_2$  es de tan solo 3,4 horas, por lo que transcurrido este tiempo comienza a desactivarse el catalizador de potasio. Esto explica que el máximo de reducción de  $\text{NO}_x$  y el tiempo que dura la reducción de estos gases en este experimento sean inferiores a los del ensayo realizado con 10 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figura 9.5c).

Todos estos comentarios se ven reflejados en los resultados incluidos en la Tabla 9.4. En esta tabla se resumen las cantidades totales de  $\text{NO}_x$  eliminadas de la corriente gaseosa durante los tres experimentos, así como el porcentaje de quemado que sufren los pellets A3-16,8-AH-700, estimado a partir del  $\text{CO}_2$  emitido durante los ensayos. Es importante destacar que en ningún caso se observan emisiones apreciables de CO. En la Tabla 9.3 también se ha incluido la cantidad de  $\text{NO}_x$  total reducida y el porcentaje de quemado de los pellets de carbón mineral y potasio en un ensayo equivalente a los realizados con el doble lecho pero llevado a cabo con 1 g de pellets A3-16,8-AH-700

exclusivamente (prescindiendo del lecho superior de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y una mezcla gaseosa que no contiene  $\text{SO}_2$  (sólo constituida por  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ ). A este ensayo se le ha denominado “referencia” en la Tabla 9.4.

**Tabla 9.4.** Cantidades totales de  $\text{NO}_x$  eliminadas de la corriente gaseosa y grado de quemado de los pellets de carbón mineral durante los ensayos de eliminación conjunta de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  mediante el doble lecho de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y A3-16,8-AH-700.

Composición del doble lecho	mg $\text{NO}_x/\text{g}_{\text{A3-16,8-AH-700}}$	% Quemado
1g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1g A3-16,8-AH-700	0,2	33,0
3g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1g A3-16,8-AH-700	0,9	63,7
10g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1g A3-16,8-AH-700	1,4	73,5
1g A3-16,8-AH-700 ( <i>Referencia</i> )*	1,4	74,6

\**Referencia* hace alusión a un ensayo llevado a cabo en similares condiciones que el resto pero con la muestra A3-16,8-AH-700 exclusivamente y con una corriente gaseosa sin  $\text{SO}_2$  (0,2% $\text{NO}_x$  +5% $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ )

Tal y como se observa en la Tabla, las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas aumentan al incrementar la masa de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , debido a que la desulfuración completa de la corriente gaseosa se prolonga durante más tiempo. En los ensayos realizados con 1 y 3 gramos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , las cantidades reducidas son inferiores a la de referencia, alcanzándose sólo este valor límite de 1,4 mg  $\text{NO}_x/\text{g}_{\text{A3-16,8-AH-700}}$  en el caso de emplear 10 gramos de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Esto resulta coherente con los grados de quemado estimados para los pellets de carbón. En los ensayos realizados con 1 y 3 gramos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el carbón sólo sufre un quemado parcial, quedando parte del mismo sin consumir debido a que el envenenamiento del catalizador detiene el proceso de gasificación antes de que éste se produzca completamente, como se explicó con detalle en



el Capítulo 8. Sólo en el ensayo realizado con 10 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se consigue un grado de quemado similar al de referencia y razonablemente coherente con el porcentaje de cenizas de estos pellets (31,8%).

Estos resultados permiten concluir que es posible llevar a cabo la eliminación conjunta de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  mediante un doble lecho de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y potasio/carbón, siempre que se emplee una cantidad de hidróxido cálcico suficiente para evitar el envenenamiento del catalizador del lecho de pellets de carbón durante el tiempo de vida útil de dichos pellets. Si se emplea la cantidad suficiente de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como para desulfurar completamente la corriente, el comportamiento del lecho de potasio/carbón es similar al observado cuando no hay  $\text{SO}_2$  en la corriente y el lecho de carbón es único.

#### 4.- CONCLUSIONES.

Las conclusiones que se pueden extraer de este estudio son:

- (i) La temperatura más adecuada para llevar a cabo la retención de  $\text{SO}_2$  con pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  está en torno a  $450^\circ\text{C}$ , debido a que a las temperaturas inferiores estudiadas no se produce la deshidratación completa del precursor del  $\text{CaO}$  ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y a que un aumento por encima de dicha temperatura no supone una mejora sustancial de la retención. Esta temperatura, además, está dentro del intervalo de temperaturas útil (ventana de reactividad) para la reducción de  $\text{NO}_x$  con la muestra A3-16,8-AH-700 y ambas, a su vez, dentro del intervalo de aplicabilidad en una central térmica ( $350\text{-}450^\circ\text{C}$ ).
- (ii) Es posible mantener una reducción del 100% del  $\text{SO}_2$  de una corriente gaseosa con  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$  a  $450^\circ\text{C}$  durante tiempos prolongados utilizando elevadas

masas de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 10 g en las condiciones experimentales de este estudio (para 620 ml/min de gas reactivo).

- (iii) Es factible llevar a cabo la eliminación conjunta de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  mediante un doble lecho de pellets de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y pellets de potasio/carbón (A3-16,8-AH-700) operando a  $450^\circ\text{C}$ . Empleando una relación  $\text{masa}_{\text{pellets Ca}(\text{OH})_2} / \text{masa}_{\text{pellets carbón}}$  de 10:1 es posible, en las condiciones experimentales de este estudio, obtener una eficiencia del carbón hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  equivalente a la que se consigue en una corriente libre de  $\text{SO}_2$ .
- (iv) El sistema de doble lecho diseñado y estudiado en la presente memoria de tesis abre nuevas vías, tecnológicamente interesantes, para la eliminación conjunta de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ . Esta estrategia se encuentra en línea con las políticas medioambientales europeas, cuyo reto principal consiste en el desarrollo de sistemas eficientes en la eliminación de multicontaminantes.

**5.- BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1261 (1993).
- [2] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1363 (1993).
- [3] A. Kohl y R. Nielsen. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company. Texas (1997).
- [4] J.L. Venon *Pollution control for industrial coal-fired boilers*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [5] A. Hjalmarsson. *NO<sub>x</sub> control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [6] H. Xu, L.D. Smoot y S.C. Hill. *Energy Fuels* **12**, 1278 (1998).
- [7] H. Xu, L.D. Smoot y S.C. Hill. *Energy Fuels* **13**, 411 (1999).
- [8] M.J. Muñoz Guillena, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Surf. Sci.* **81**, 409 (1994).
- [9] M.J. Muñoz Guillena, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Surf. Sci.* **81**, 417 (1994).
- [10] M.J. Muñoz Guillena, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Surf. Sci.* **89**, 197 (1995).
- [11] M.J. Muñoz Guillena, M.C. Macías Pérez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **76**, 527 (1997).
- [12] M.C. Macías Pérez, C. Salinas Martínez de Lecea, M.J. Muñoz Guillena y A. Linares Solano. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **41**, 422 (1997).
- [13] M.J. Muñoz Guillena. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (1993).
- [14] M.C. Macías Pérez. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (1997).
- [15] A. Bueno López. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Alicante (2000).
- [16] Capítulo quinto de esta memoria.

- [17] A. Bueno López, A. García García, J.A. Caballero Suárez y A. Linares-Solano. "Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the  $\text{NO}_x$  reduction process by potassium-containing coal pellets". *Fuel*. En prensa (2002).
- [18] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995).
- [19] J. García Marínez, A. Bueno López, A. García García y A. Linares Solano. *Fuel* **81**, 305 (2002).
- [20] D.R. Lide (ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Boca Ratón (1993).
- [21] J.Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances* Vol 1. Wheingein. Alemania (1995).
- [22] J.Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances* Vol 2. Wheingein. Alemania (1995).
- [23] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm y A.F. Trotman-Dickenson (Ed.). *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol.1. Pergamon Press. Oxford (1973).

---

## **CAPÍTULO 10**

CONCLUSIONES GENERALES.

El trabajo experimental presentado en esta Memoria de Tesis está incluido dentro de la línea de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante dedicada a la eliminación de contaminantes atmosféricos. Uno de los temas a los que se le ha prestado especial atención es a la reducción de óxidos de nitrógeno con materiales carbonosos, a cuyo estudio se dedica la presente memoria. Este interés viene motivado por la inquietud existente a nivel mundial hacia el desarrollo de procesos de eliminación de estos contaminantes en fuentes antropogénicas estacionarias, buscando alternativas a los sistemas empleados mayoritariamente hoy en día basados en el uso de amoníaco. De igual modo, la eliminación de  $\text{SO}_2$  en corrientes gaseosas también ha sido fruto de diversos trabajos de investigación llevados a cabo en este departamento, habiéndose aprovechado esta experiencia para comenzar a estudiar en esta memoria de Tesis un novedoso sistema de eliminación conjunta de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ .

Los avances realizados en los últimos años en el estudio del proceso de reducción de  $\text{NO}_x$  con materiales carbonosos, tanto por este grupo de investigación como por otros con inquietudes similares, han permitido conocer aspectos muy relevantes de la reacción  $\text{NO}$ -carbón y  $\text{NO}_x$ -carbón tanto no catalizadas como catalizadas. Sin embargo, para que la reducción de  $\text{NO}_x$  con materiales carbonosos sea aplicable a situaciones reales, es necesario no sólo un conocimiento fundamental de estas reacciones, sino también el desarrollo de materiales adecuados para ser utilizados en dichas situaciones reales. Con este fin, hace nueve años se comenzó a investigar en este laboratorio en el desarrollo de briquetas y pellets de potasio y carbón mineral (como materia prima carbonosa), para la eliminación de óxidos de nitrógeno, obteniendo resultados prometedores. Esta memoria de Tesis continua con el estudio de la preparación y aplicabilidad de este tipo de materiales.

Los principales avances hechos en el estudio presentado en esta memoria están relacionados, por lo tanto, no sólo con el conocimiento fundamental de aspectos

relacionados con la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón, sino también con la obtención de información de utilidad para el posible escalado y aplicación del proceso en corrientes gaseosas reales.

En concreto, las conclusiones más relevantes a las que se ha llegado en esta investigación se pueden resumir del siguiente modo:

- Es posible llevar a cabo la reducción de  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas ricas en oxígeno empleando briquetas y pellets de potasio/carbón conformadas con ácido húmico, aglomerante que contiene intrínsecamente el catalizador, así como con briquetas de potasio/carbón conformadas con resina de fenol formaldehído, aglomerante de carbón de uso habitual. El estudio de diversas variables de preparación de estos materiales ha puesto de manifiesto que su reactividad se ve condicionada por el porcentaje de catalizador (estudiado entre 0 y 21% en peso), por la temperatura de pirólisis (estudiada a 500 y 700°C) y por la naturaleza del aglomerante, siendo la cantidad de catalizador la variable más determinante de las tres mencionadas.
- Las muestras pirolizadas a 700 °C son más selectivas y reducen mayores cantidades de  $\text{NO}_x$  que las pirolizadas a 500°C. Igualmente, las muestras conformadas con ácido húmico son más selectivas y reducen mayores cantidades de  $\text{NO}_x$  que las conformadas con resina de fenol formaldehído.
- En general, se ha observado que el empleo de aglomerantes disminuye la reactividad de los materiales conformados respecto a muestras potasio/carbón elaboradas en las mismas condiciones pero en ausencia de aglomerante. Esto se aprecia en unas cinéticas de reacción más lentas, aunque desde un punto de vista global, las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas y la selectividad media en  $\text{RI}_{\text{d}}$  son comparables, siempre que se empleen cantidades similares de catalizador. Esta menor reactividad de las muestras conformadas parece estar relacionada con la menor cantidad de grupos oxigenados (ocupación previa de oxígeno) presente en dichas muestras

respecto a las que no contienen aglomerante, cantidades cuantificadas mediante DTP hasta 870°C.

- El estudio de la temperatura de reacción mediante RTP empleando pellets potasio/carbón (16,8% en peso de potasio) conformados con ácido húmico y una mezcla gaseosa  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$  en concentraciones similares a las de una corriente real, ha puesto de manifiesto la existencia de una *ventana de reactividad* entre 325 y 475°C en la que se produce reducción de  $\text{NO}_x$  sin observarse consumo apreciable de  $\text{O}_2$ . En este intervalo también existe una selectividad casi total hacia la formación de  $\text{CO}_2$  respecto a  $\text{CO}$ . Dicha selectividad hacia el consumo de  $\text{NO}_x$  frente a la combustión con  $\text{O}_2$  y hacia la formación de  $\text{CO}_2$  frente a  $\text{CO}$ , corroborada con otros experimentos como  $\text{RI}_{2\text{h}}$  y  $\text{RI}_{\text{id}}$ , son atribuibles a la acción del potasio, pues no se observa en carbonizados sin catalizador.
- El aumento del porcentaje de potasio incorporado a los pellets (estudiado entre 7,9 % y 21,0 % en peso) tiene un efecto beneficioso puesto de manifiesto por: (i) el aumento de la capacidad del carbón de reducir mayores cantidades de  $\text{NO}_x$ , debido al incremento de la selectividad y (ii) aumento del máximo nivel de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzado en  $\text{RI}_{\text{id}}$ . Sin embargo, las máximas cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas por gramo de muestra se alcanzan con un porcentaje óptimo del 16,8 % en peso de potasio ( $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a 350°C).
- El aumento de la temperatura incrementa la reactividad de los pellets, lo que se pone de manifiesto por un nivel de reducción de  $\text{NO}_x$  superior y por cinéticas de reacción más rápidas. Sin embargo, dicho aumento disminuye la selectividad y, por lo tanto, las cantidades totales de  $\text{NO}_x$  reducidas en  $\text{RI}_{\text{id}}$ . Este efecto de la temperatura es menos acusado al ir aumentando el porcentaje de potasio en los pellets. Cada



muestra, en función del potasio que contiene, presenta una temperatura máxima superada la cual la gasificación transcurre en condiciones no isoterma debido a la exotermicidad de la reacción de combustión con  $O_2$ . Para la muestra con el 16,8% de potasio, dicha temperatura máxima es de  $450^\circ C$  aproximadamente, en las condiciones experimentales de este estudio.

- La relación masa/flujo, relacionada con el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra, es una variable decisiva que se puede optimizar para conseguir niveles de reducción de  $NO_x$  próximos al 100% en corrientes gaseosas ricas en oxígeno (5%) y con presiones parciales de  $NO_x$  equivalentes a las de corrientes reales (180-2000 ppm). La ventaja de aumentar este parámetro para conseguir mayores reducciones de  $NO_x$  respecto a modificar otras variables, como el incremento de la temperatura o el empleo de muestras con menos potasio y, por lo tanto, más reactivas, es que la selectividad no se ve significativamente afectada.
- En las condiciones experimentales del estudio, la reacción  $NO_x$ -carbón catalizada por potasio es de primer orden respecto a la presión parcial de  $NO_x$ , en concordancia con lo publicado por otros autores, y la constante de velocidad (a  $450^\circ C$ ) de  $1,15 s^{-1}$ .
- La reacción  $NO_x$ -carbón catalizada por potasio, en las condiciones experimentales estudiadas, se puede explicar mediante un mecanismo de cuatro etapas, en el que juegan un papel decisivo los sitios activos  $C_f$  y los grupos oxigenados  $C(O)$  del carbón. Este mecanismo ha sido verificado simulando las curvas de reducción de  $NO_x$  y de consumo de muestra monitorizadas en  $RI_d$  a  $350^\circ C$  en mezclas  $NO_x/O_2/N_2$ , realizadas con pellets con distintos porcentajes de potasio. Los resultados de la simulación han puesto de manifiesto que el aumento del porcentaje de catalizador aumenta la constante de velocidad de una de las etapas del mecanismo en la que los óxidos de nitrógeno son quimisorbidos. El catalizador no afecta notablemente, sin

embargo, a la etapa de quimisorción de  $O_2$ . La simulación de la población de sitios activos  $C_p$  muy pequeña en todo momento, y de  $C(O)$ , mucho mayor siempre a la de  $C_p$  pone de manifiesto que la etapa limitante de la velocidad es la descomposición de los grupos  $C(O)$ .

- Es posible llevar a cabo la reducción de  $NO_x$  con pellets de potasio/carbón en mezclas gaseosas multicomponentes con  $NO_x$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ . La presencia de vapor de agua aumenta la reactividad de los pellets, debido a que contribuye a la gasificación del carbón con la consecuente creación de nuevos sitios activos. La selectividad hacia el consumo de  $NO_x$  y la cantidad total de  $NO_x$  reducida en  $RI_{td}$ , sin embargo, disminuyen. La presencia de dióxido de carbono disminuye la reactividad debido a la carbonatación y desactivación parcial del catalizador, disminuyendo la selectividad y la cantidad total de  $NO_x$  reducida en  $RI_{td}$ . Cuando coexisten  $CO_2$  y vapor de agua en la mezcla gaseosa, la selectividad y la reducción de  $NO_x$  disminuyen respecto a mezclas gaseosas con sólo uno de estos componentes, aunque el comportamiento sigue siendo mejor que el del pirolizado sin catalizador.
- El dióxido de azufre anula completamente la actividad de los pellets hacia la reducción de  $NO_x$ , debido al envenenamiento del catalizador, fenómeno asociado a la quimisorción irreversible de este compuesto con formación de sulfato potásico y, en determinados casos, otras especies de azufre y potasio como  $K_2S_2O_3$  y/o  $K_2S_2O_7$ . Debido a este efecto inhibitor del  $SO_2$ , los pellets sólo pueden ser empleados para reducir  $NO_x$  en corrientes gaseosas que no contienen  $SO_2$  o que han sido previamente desulfuradas.
- A partir del estudio de la reducción de  $NO_x$  en presencia de otros gases ( $CO_2$  y  $SO_2$ ) se ha podido obtener cierta información acerca del mecanismo de

actuación/desactivación del catalizador. Principalmente, se ha comprobado que las posiciones del catalizador susceptibles de quimisorber irreversiblemente  $\text{SO}_2$ , están directamente relacionadas con los sitios activos catalíticamente hacia  $\text{NO}_x$ .

- Es factible llevar a cabo la eliminación conjunta de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  mediante un doble lecho de pellets de  $\text{Ca(OH)}_2$  y pellets de potasio/carbón operando a  $450^\circ\text{C}$ . Empleando una relación  $\text{masa}_{\text{pellets Ca(OH)}_2} / \text{masa}_{\text{pellets carbón}}$  apropiada es posible obtener una eficiencia del carbón hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  similar a la que se consigue en una corriente libre de  $\text{SO}_2$ . El sistema de doble lecho diseñado y estudiado en la presente memoria de Tesis abre nuevas vías, tecnológicamente interesantes, para la eliminación conjunta de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ .