

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 NO₂, genéricamente NO_x, 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 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 NO_x respecto a la combustión con O_2 como a la formación de N_2 respecto a N_2O 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 (RI_{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 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 RI_{id} se redujeron cantidades de 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°C , temperatura a la cual esta muestra presentó la mejor selectividad (0,58).

Considerando nuestra experiencia previa en el estudio de la reacción 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 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 NO_x y de conversión de carbón de los cuatro tipos de pellets en las RI_{id} a 350°C discutidas en el capítulo quinto de la memoria.

2.- EXPERIMENTAL.

2.1. Muestras y estudio de la reacción 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 NO_x y consumo de muestra se pretenden simular (RI_{id} a 350°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 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

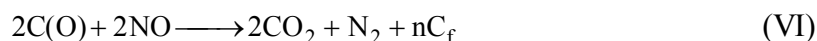
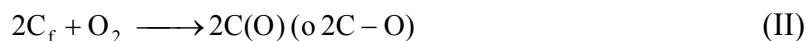
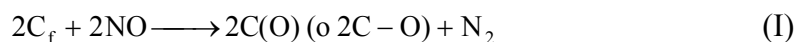
que no se consiga resolver el sistema o, incluso peor, que se obtengan resultados inadecuados. Para evitar este problema, se deben emplear métodos implícitos con un control cuidadoso del error en cada iteración.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Desarrollo del modelo cinético.

3.1.1. Etapas consideradas en el modelo.

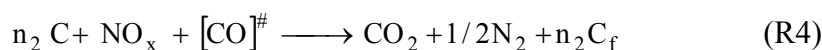
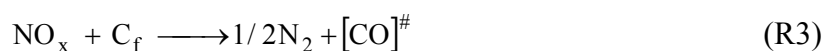
Como punto de partida para el desarrollo del modelo cinético se ha considerado el mecanismo de reacción propuesto por H.Yamashita y col. [19] para la reacción NO-carbón en presencia de oxígeno. Estos autores postulan dicho mecanismo en base a estudios de la reacción NO-carbón catalizada por cobre que realizan en atmósferas ricas en O₂ [~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.



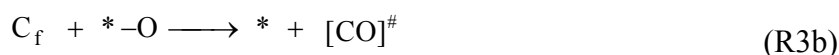
Este modelo es una versión simplificada del propuesto por H. Yamashita y col. [19], lo suficientemente completa para ser representativo del proceso estudiado, pero sin un número de parámetros demasiado elevado para que la simulación tenga significado físico.

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 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 CO_2 , vía R2 o R4. Por último, C representa al resto de átomos de carbono, diferentes a C_f y $[\text{CO}]^\#$. Hay que tener presente que, aunque en el modelo C, C_f y $[\text{CO}]^\#$ se consideren como especies independientes, tanto 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, 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 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 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:

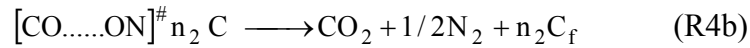


donde * representa un sitio activo del catalizador cuya naturaleza y composición no se conoce completamente en nuestras condiciones experimentales, y *-O representa dicha posición oxidada, antes de transferir el oxígeno a la superficie del carbón.

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 C_f . El hecho de que la reacción 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 (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 N_2 y 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 C_f .



Tal y como se demostró en el capítulo anterior de la memoria (Figura 6.5), la formación de CO y N₂O 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][#] generando CO₂ (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][#] como CO₂ mediante la cuarta reacción (R4) está principalmente dominada por la concentración de NO_x, 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_f 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 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_{NO_x} son las velocidades de variación de la concentración de C , C_p , $[\text{CO}]^\#$ y 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_{NO_x} y P_{O_2} son las presiones parciales de NO_x y 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_{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 NO_x (0,2%) y la elevada selectividad hacia NO_x mostrada por estas cuatro muestras a 350°C , temperatura a la que se han llevado a cabo los experimentos.

Teniendo en cuenta esta simplificación y expresando la presión parcial de 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 " NO_x " es la concentración molar de 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 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 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 NO_x asumiendo ambos modelos:

a) RCTA:

Este modelo considera que la concentración de 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 NO_x en la mezcla de gases reactiva introducida en el reactor. A partir de la ecuación anterior, la concentración de 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 τ 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 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 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 CO_2 o reducción de 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 τ 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 τ 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 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, “m₀” 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_p, [CO][#], C y NO_x durante los experimentos realizados con cada una de las cuatro muestras.

En el modelo cinético hay seis parámetros desconocidos (k₁, k₂, k₃, k₄, n₁ y n₂) además de la concentración inicial de sitios activos (C_p)₀ y [CO]₀[#]. Como (C_p)₀ y [CO]₀[#] 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_x y masa de muestra) a los obtenidos experimentalmente al monitorizar la concentración de NO_x y CO₂ 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_i” es el tiempo al que ha sido tomado el valor experimental “i”) y “f_m” 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_x^{red} es la cantidad de NO_x reducida (NO_x^{red} = (NO_x)₀ - NO_x); 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 CO₂ 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][#], 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 NO_x y de emisión de CO_2 durante las RI_{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:

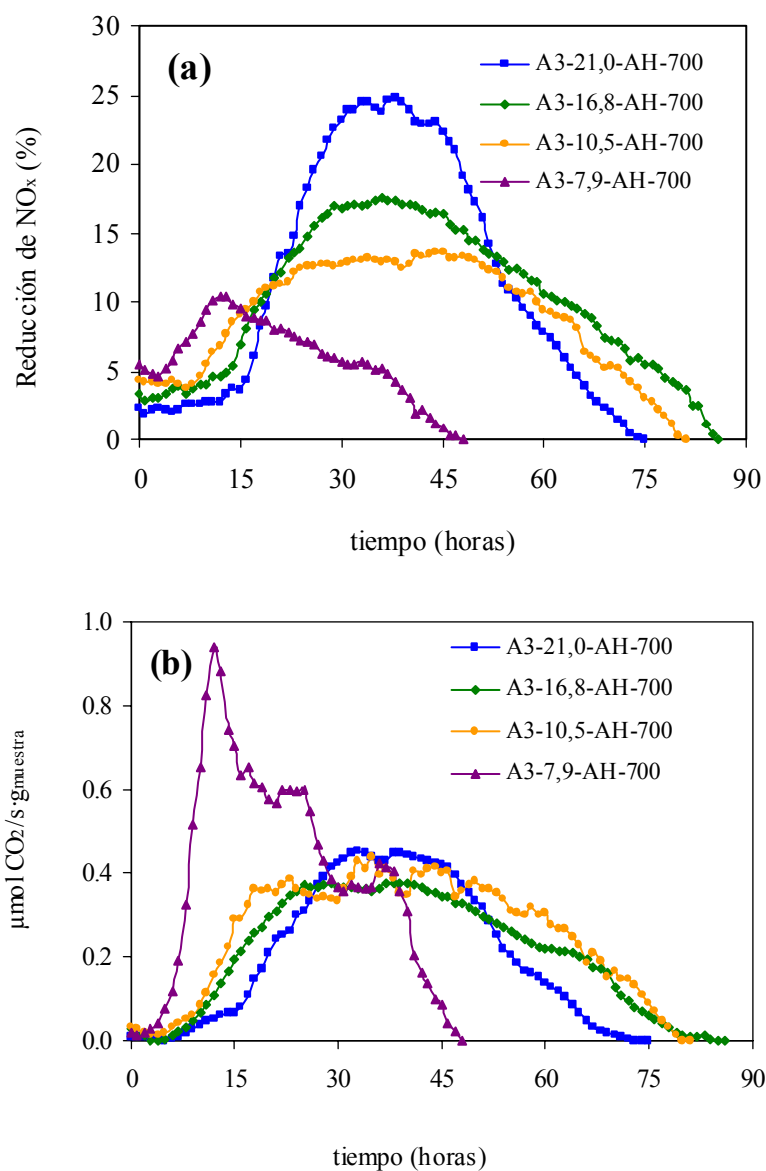


Figura 7.1. Reacciones Isotermas de larga duración. (a) Reducción de NO_x y (b) caudal molar de CO₂.

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_{ld}, concretamente, los porcentajes de reducción de NO_x y la variación del peso, expresada en fracción másica, frente al tiempo para las cuatro muestras estudiadas.

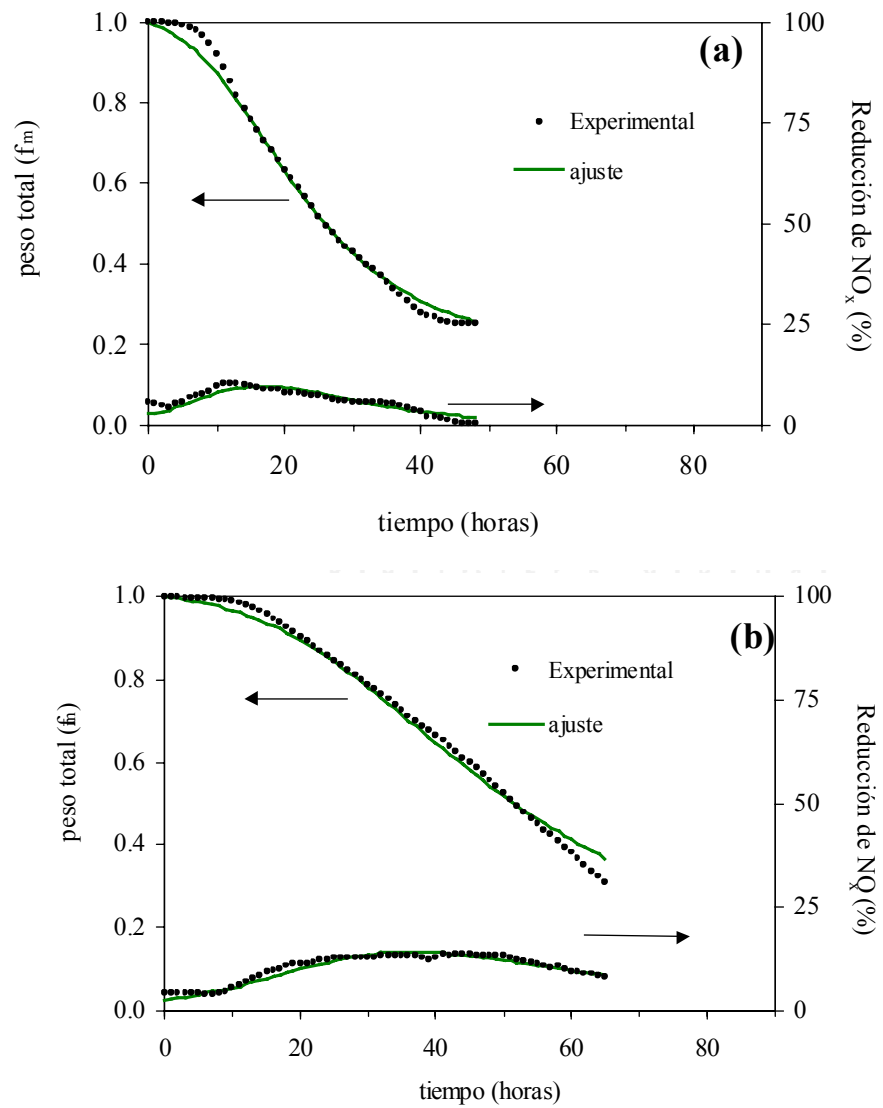


Figura 7.2a-b. Reducción de NO_x y peso total (fracción másica) durante las RI_{ld} a 350°C. (a) A3-7,9-AH-700, (b) A3-10,5-AH-700.

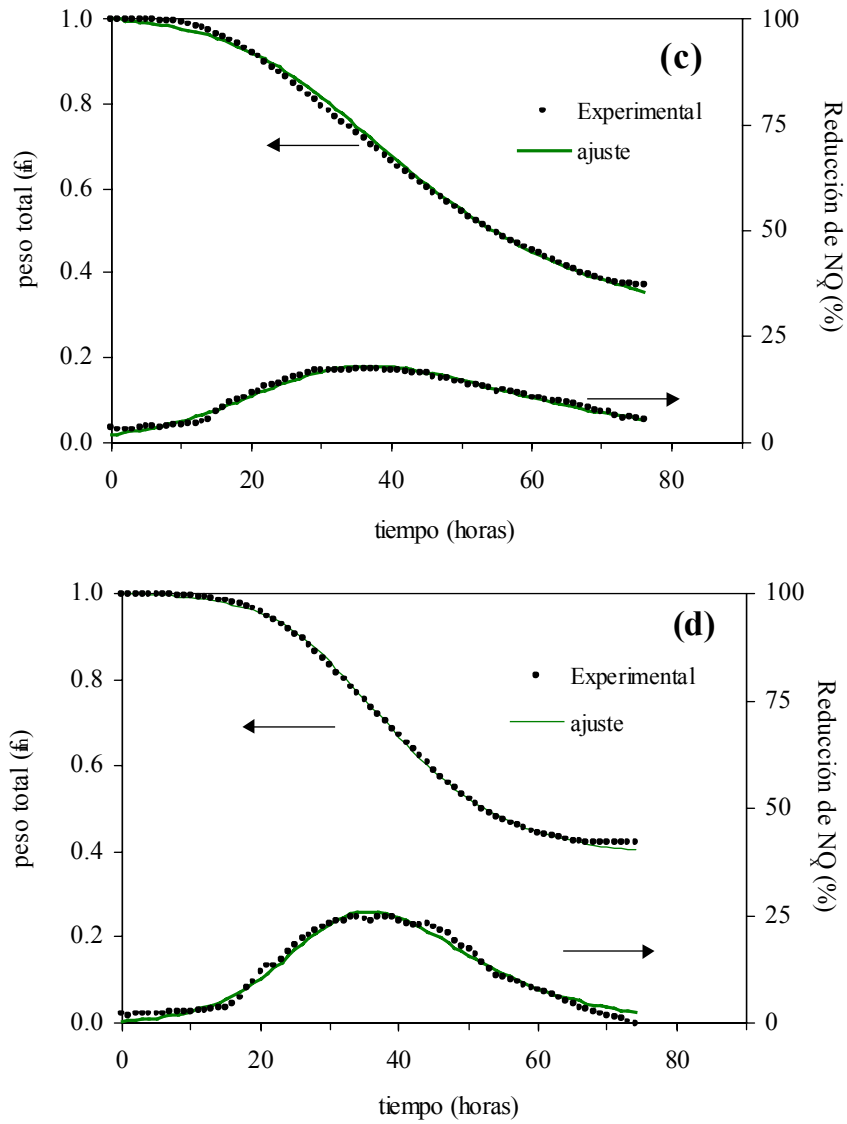


Figura 7.2c-d. Reducción de NO_x (%) y peso total (fracción másica) durante las RI_{id} a 350°C. (c) A3-16,8-AH-700 y (d) A3-21,0-AH-700.

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 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 O_2 y 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 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.

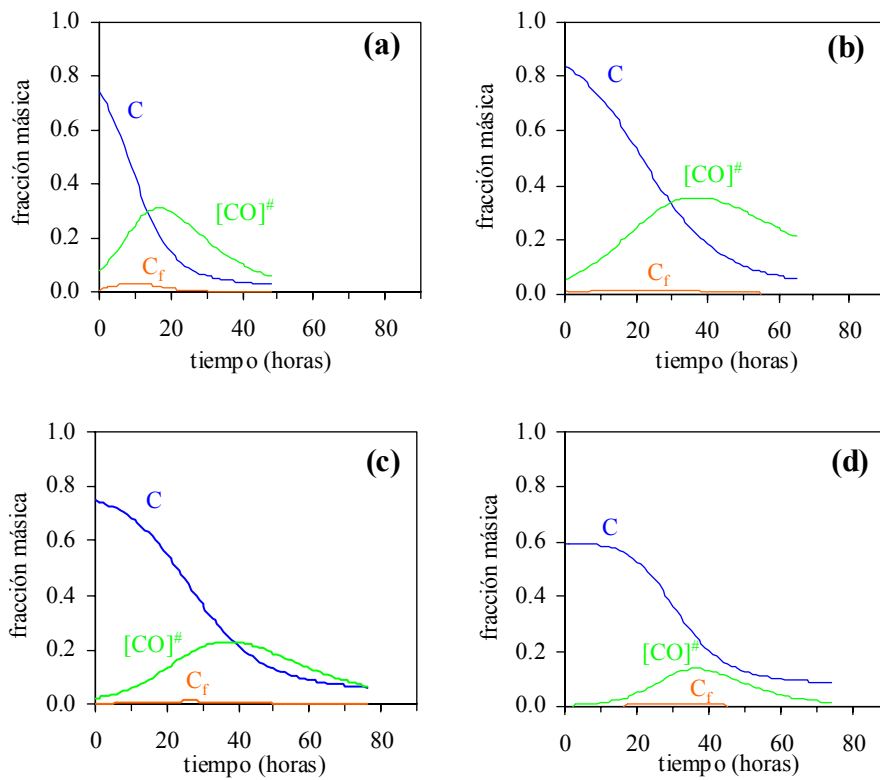


Figura 7.3. Predicción de la variación de la fracción másica de las diferentes especies de carbón C, C_f y $[CO]^\#$ durante las RI_{ld} a $350^\circ C$: (a) A3-7,9-AH-700, (b) A3-10,5-AH-700, (c) A3-16,8-AH-700 y (d) A3-21,0-AH-700.

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 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_p0) 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 (h^{-1})	1,241	1,178	1,715	2,439
k_2 (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.

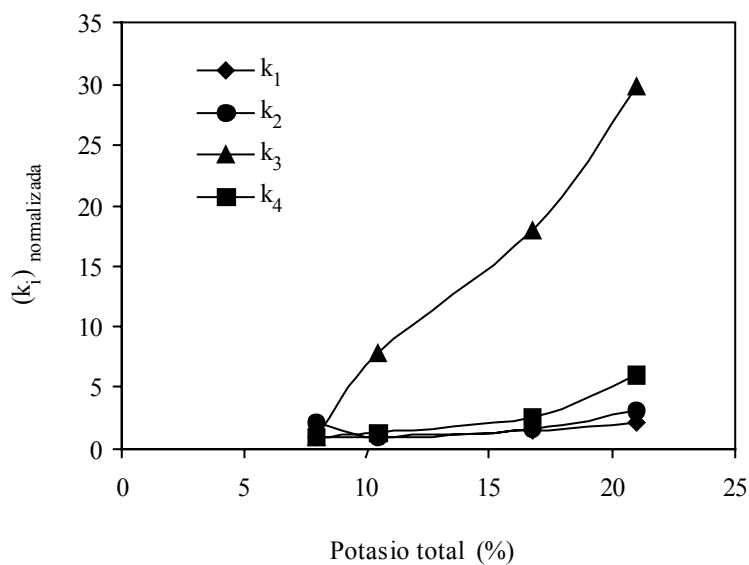


Figura 7.4. Constantes cinéticas de velocidad normalizadas de las diferentes etapas de reacción en función del potasio total de las muestras.

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 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 NO_x extraídos de las 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 .

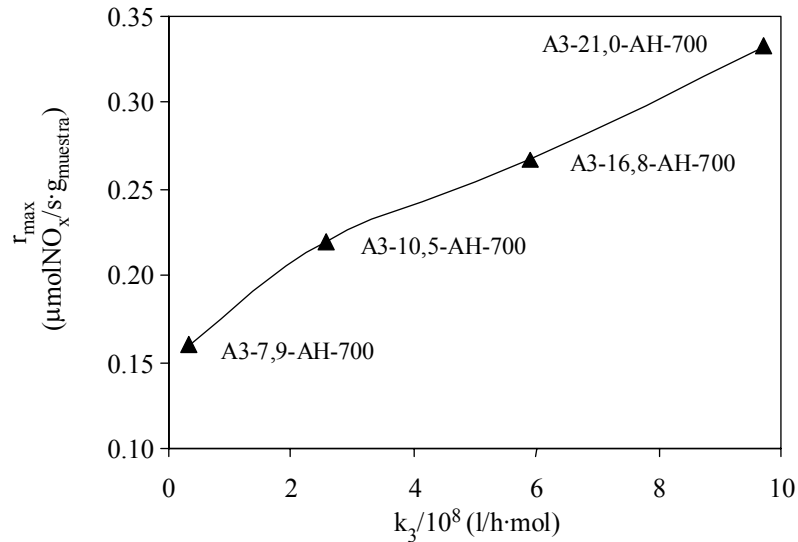


Figura 7.5. Velocidad máxima de reducción de NO_x en RI_{d} a 350°C en función de la constante k_3 .

Tal y como se observa en la Figura, existe una clara relación entre la máxima velocidad de reducción de NO_x alcanzada en las RI_{d} a 350°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 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.

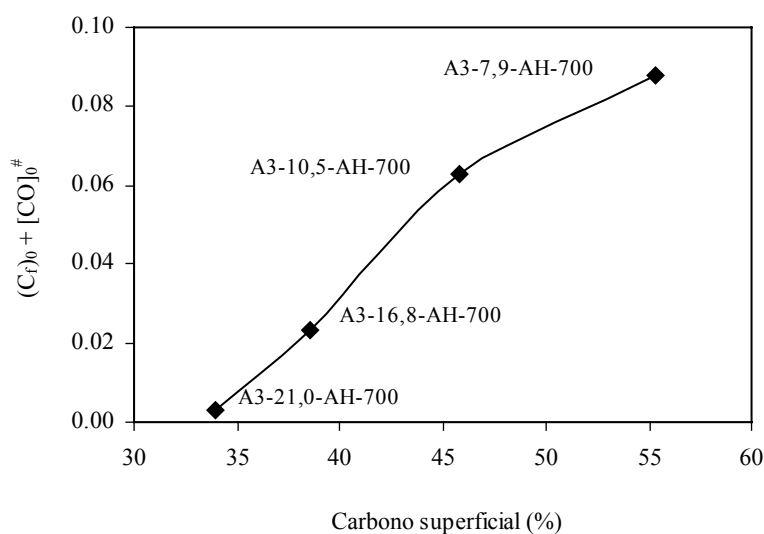


Figura 7.6. Representación de $(C_f)_0 + [CO]_0^{\#}$ en función del porcentaje (en peso) de carbono superficial de las muestras.

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 CO₂ 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_x 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_x y la evolución de la conversión de carbón durante las RI_d 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_x, 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_x-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_f 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 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.

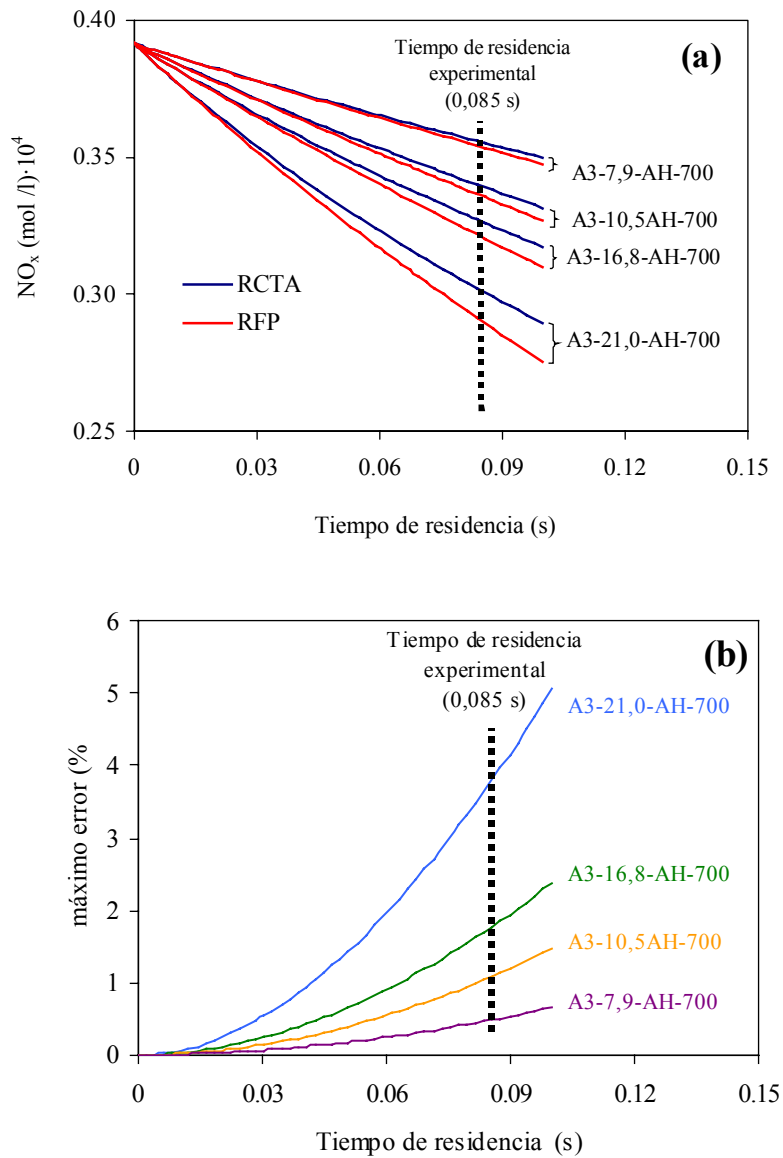


Figura 7.7. Concentración de NO_x (a) y máximo error (b) frente al tiempo de residencia en las condiciones más adversas. (Las líneas verticales indican el tiempo de residencia experimental).

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. *4th 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).