

CAPÍTULO 8

REDUCCIÓN DE NO CON PELLETS DE POTASIO/CARBÓN.
INFLUENCIA DEL CO₂, H₂O Y SO₂.

1.- INTRODUCCIÓN.

El control de las emisiones de 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 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 % O_2 frente a 0,02-0,2 % NO_x en los gases emitidos en una central térmica [9]), favorece la reacción 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 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 NO -carbón, además del mencionado efecto del oxígeno, sólo se dispone de información sobre el efecto de la presencia de CO , existiendo un acuerdo unánime de que este gas favorece la reducción del 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 NO_x en corrientes gaseosas reales, resulta imprescindible conocer el efecto que tienen estos gases sobre la reacción 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 CO_2 , H_2O y SO_2 sobre la capacidad de reducción de 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 NO_x con los pellets utilizados hasta el momento en esta memoria de Tesis, empleando atmósferas gaseosas que, además de NO_x y O_2 , contienen otros gases como CO_2 , H_2O o SO_2 . Se analizarán parámetros de interés como, por ejemplo, la selectividad hacia la reducción de 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 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, CO_2 , H_2O y SO_2 , pueden modificar el transcurso de la reacción 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 N_2 y CO_2 a 77 y 273 K respectivamente.

2.2. Estudio de la reacción NO_x -carbón en diferentes atmósferas reactivas.

Los ensayos de reducción de 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_{2h})*. 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_{1h}) seguidas de un tratamiento de DTP in situ*: Las muestras son calentadas en atmósfera inerte de N₂ 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 N₂ 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_{ld})*. 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_{ld} 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 (%)
NO_x	0,2
O_2	5,0
CO_2	4,0
H_2O	2,0
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 N_2 , aire sintético, NO_x y CO_2 o 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°C y la conducción hasta el reactor se mantiene calefactada a 80°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 NO , NO_2 , CO , CO_2 y O_2 .

Adicionalmente, con el fin de estudiar la posible sulfatación del catalizador al emplear mezclas gaseosas que contienen SO_2 , se ha monitorizado cualitativamente una reacción isoterma a 350°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 CO₂ y SO₂.

Se han realizado ensayos de quimisorción de CO₂ y SO₂ en determinadas muestras y a diferentes temperaturas (250, 350 y 450 °C con CO₂ y 350 y 550 con SO₂) 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 CO₂/N₂ o SO₂/N₂, 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 SO₂. 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 ₂	1,75	1,197	112,0	0,316
O ₂	2	1,207	117,9	-
CO ₂	2	1,163	127,0	-
H ₂ O	1	0,957	110,6	1,854
SO ₂	1,93	1,432	131,0	1,633

3.1. Efecto del CO₂ y del H₂O

3.1.1. Reacciones a temperatura programada (RTP).

En la Figura 8.1 se presentan las cantidades de NO_x y O₂ 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_x/O₂/N₂ (Figura 8.1a), NO_x/O₂/CO₂/N₂ (Figura 8.1b) y NO_x/O₂/H₂O/N₂ (Figura 8.1c).

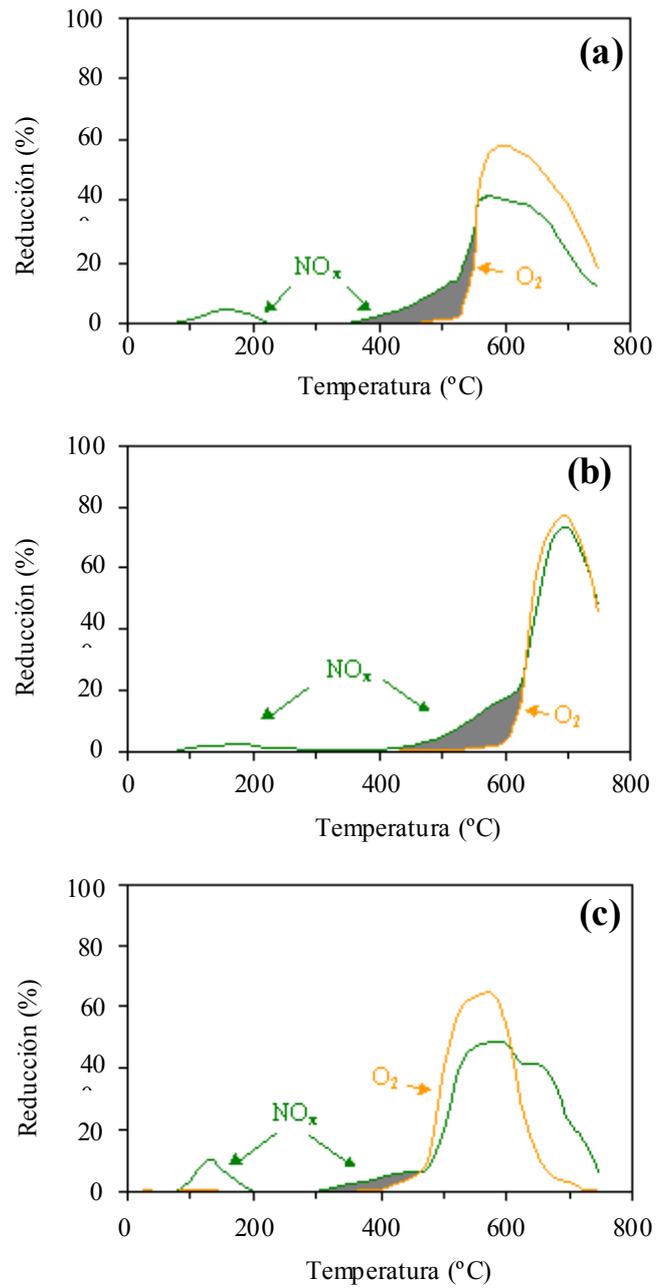


Figura 8.1. Reducción de NO_x y O_2 durante las RTPs en diferentes atmósferas reactivas: (a) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, (b) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ y (c) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$.

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 NO_x es apreciable. En un primer intervalo, entre 80 y 250 °C aproximadamente, se observa un pequeño consumo de 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 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 CO_2 detectada. Dichas emisiones de CO_2 serán discutidas más adelante. Los niveles de reducción de NO_x y 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 NO_x sin que haya consumo significativo de 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 CO_2 (Figura 8.1b) y H_2O (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 NO_x es superior al de reducción de O_2 .

En la Tabla 8.3 se presentan las temperaturas a las que comienzan la reducción de NO_x y de O_2 en el régimen de temperaturas más elevado, así como las cantidades de NO_x eliminadas de la corriente de gases a baja temperatura en cada caso.

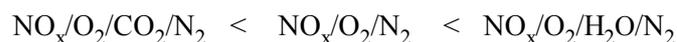
Tabla 8.3. Cantidades de NO_x eliminadas en el régimen de baja temperatura y temperaturas de comienzo del consumo de NO_x y O_2 en el régimen de alta temperatura.

Atmósfera reactiva	NO_x eliminado a baja T^a (mg/gmuestra)	Ventana de reactividad	
		T^a comienzo consumo NO_x ($^{\circ}\text{C}$)	T^a comienzo consumo 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 NO_x a baja temperatura se ve parcialmente inhibida por la presencia de CO_2 en la corriente gaseosa. Resulta razonable pensar que el CO_2 compita con los óxidos de nitrógeno por los sitios activos del catalizador, lo que explicaría la disminución de la cantidad de 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 CO_2 también muestra este efecto “inhibidor” puesto de manifiesto por el desplazamiento de las temperaturas de comienzo del consumo de NO_x y O_2 desde 325°C y 475°C a 430°C y 575°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 CO_2 . En primer lugar hay que señalar que la eliminación de NO_x a baja temperatura se ve favorecida por la presencia de vapor de agua. Hay que tener en cuenta que la coexistencia de H_2O , NO y 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°C con mezclas multicomponentes con NO_x , O_2 y H_2O [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 NO_x y O_2 . Hay que tener en cuenta, sin embargo, que el punto de ebullición del HNO_3 es de 84°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 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 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 CO y 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.

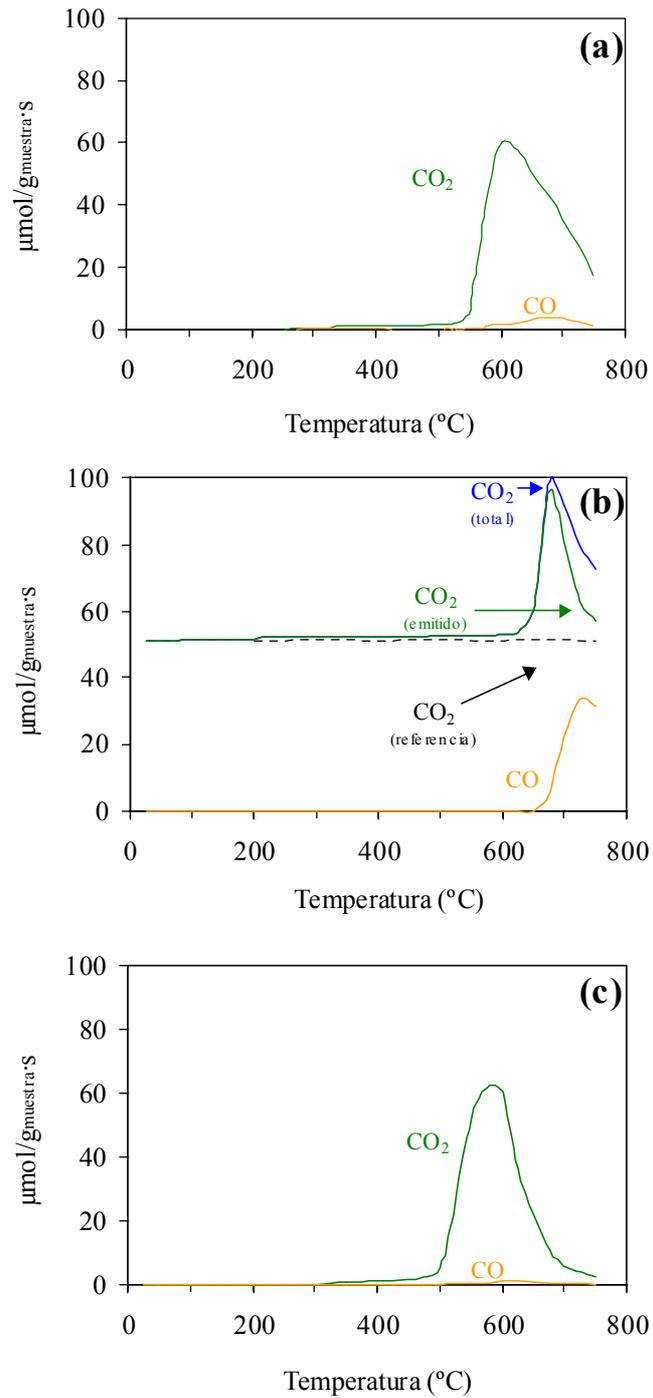
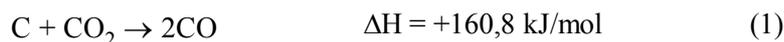


Figura 8.2. Caudal molar de CO y CO_2 durante las RTPs en diferentes atmósferas reactivas: (a) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, (b) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ y (c) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$.

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 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 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 “ CO_2 (referencia)” que representa el nivel de CO_2 en la corriente de gases introducida en el reactor. Por lo tanto, la emisión de 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 CO_2 en la mezcla gaseosa (Figura 8.2b), se observa una importante evolución de CO que comienza a 660°C , atribuible a que, a partir de dicha temperatura, el 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 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 CO_2 total generado por la reducción de NO_x y O_2 . La línea azul de la Figura 8.2b corresponde al 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 (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 NO_x (2,0 $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ a 350°C) en atmósferas con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ [36,37]. Como mezclas gaseosas reactivas para realizar las RI_{2h} también se han empleado las tres estudiadas en las RTPs y, además, una cuarta atmósfera con NO_x , O_2 , CO_2 y H_2O con el fin de analizar el efecto conjunto que ejercen el dióxido de carbono y el vapor de agua sobre la reacción NO_x -carbón. Se han realizado RI_{2h} entre 350 y 500°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°C) se encuentra dentro del estudiado mediante las reacciones isotermas [38,39].

En la Figura 8.3 se presentan los porcentajes de reducción de 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.

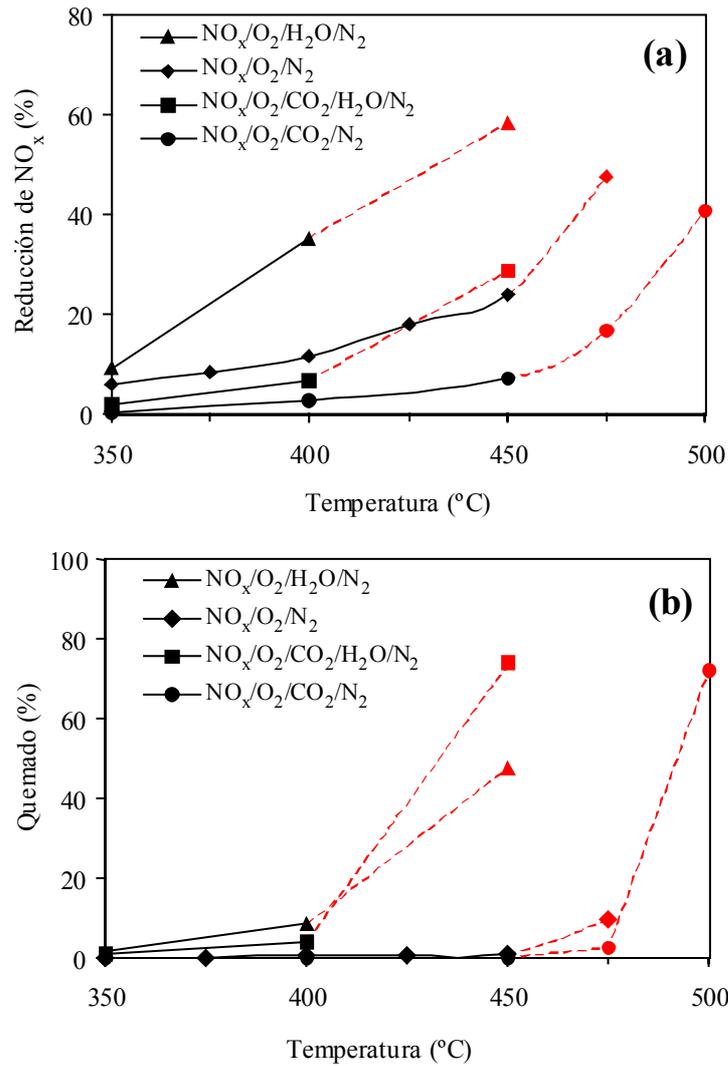


Figura 8.3. RI_{2h} en diferentes atmósferas reactivas. (a) Reducción de NO_x y (b) Quemado.

Independientemente de la atmósfera gaseosa utilizada, el porcentaje de reducción de 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 NO_x/O₂/N₂ en el que se discutió detalladamente el efecto de la temperatura sobre la reducción de 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 ($\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$), efecto existente a todas las temperaturas estudiadas. Del mismo modo, al emplear la mezcla $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ las reducciones alcanzadas tras las dos horas de reacción son menores que con la mezcla $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, 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 $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 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 $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ tomada como referencia, intermedios entre los niveles obtenidos con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ y con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$. 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.

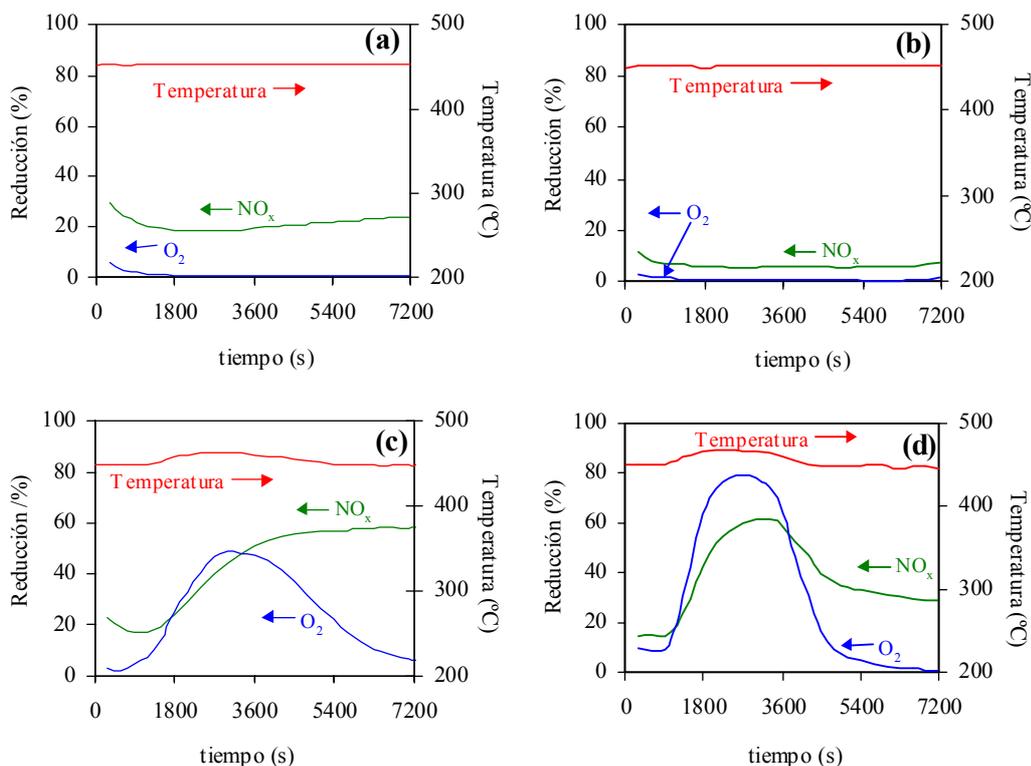


Figura 8.4. Reducción de NO_x y O_2 y temperatura monitorizada durante las RI_{2h} en diferentes atmósferas reactivas: (a) $NO_x/O_2/N_2$, (b) $NO_x/O_2/CO_2/N_2$, (c) $NO_x/O_2/H_2O/N_2$ y (d) $NO_x/O_2/CO_2/H_2O/N_2$.

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 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 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 NO_x como de O_2 a los pocos minutos de comenzar la reacción, coincidiendo con un incremento incontrolado de la temperatura por encima de 450°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°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 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 NO_x y, sobretodo, el incremento en la conversión de 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 CO_2 , lo que también explicaría el efecto inhibitorio originado por este gas a bajas temperaturas.

En referencia al análisis de la evolución de CO y 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 NO_x y O_2 .

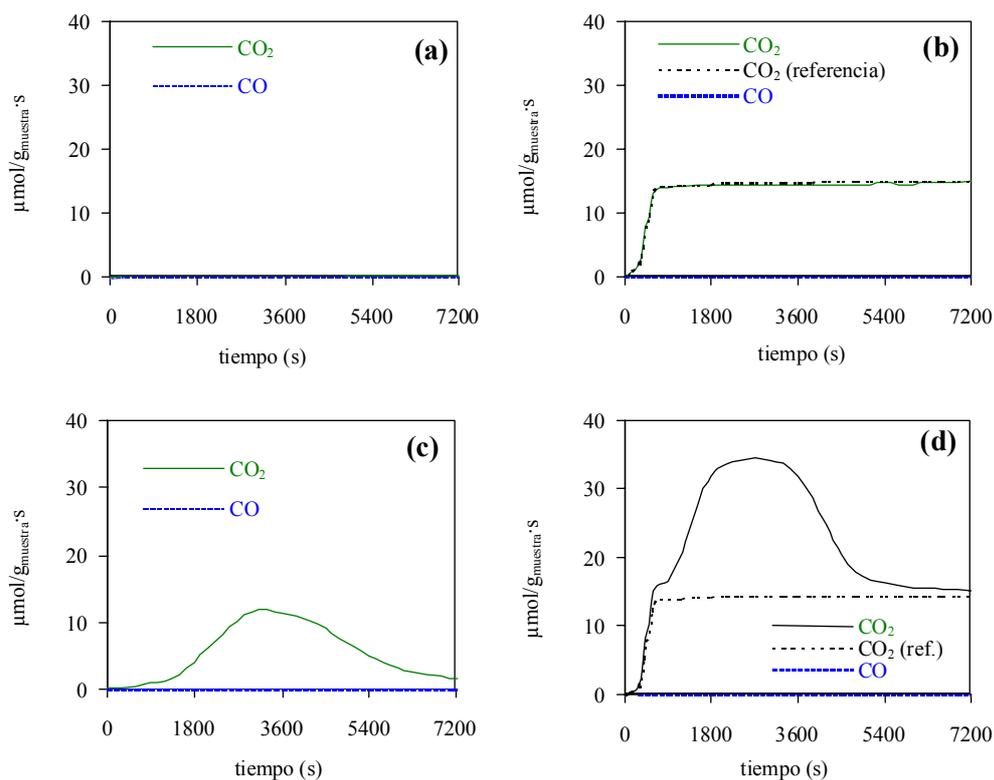


Figura 8.5. Evolución de CO y CO_2 durante las RI_{2h} a 450°C en diferentes atmósferas reactivas: (a) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, (b) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$, (c) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ y (d) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$.

En los ensayos llevados a cabo en ausencia de vapor de agua (Figura 8.5a y 8.5b), la evolución de CO y 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 CO_2 coincidiendo con el aumento incontrolado de la temperatura y los elevados consumos de NO_x y 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 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 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 CO_2 en la mezcla reactiva descarta la posibilidad de que el carbón esté siendo gasificado por dicho CO_2 a esta temperatura mediante la inversa de la reacción de Boudouard. Esta reacción parece comenzar alrededor de 700°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°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 NO/N_2 , O_2/N_2 , CO_2/N_2 y $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ respectivamente para el tratamiento a 400°C . De este modo se pretende evaluar el efecto que tienen el NO , el O_2 , el CO_2 y el H_2O aisladamente, y así tratar de dilucidar su comportamiento en mezclas multicomponentes.

En la Figura 8.6 se muestran los perfiles de evolución de CO_2 durante los tratamientos a 400°C . Es importante señalar que en ningún caso se observa emisión apreciable de CO , en concordancia con los resultados previamente discutidos.

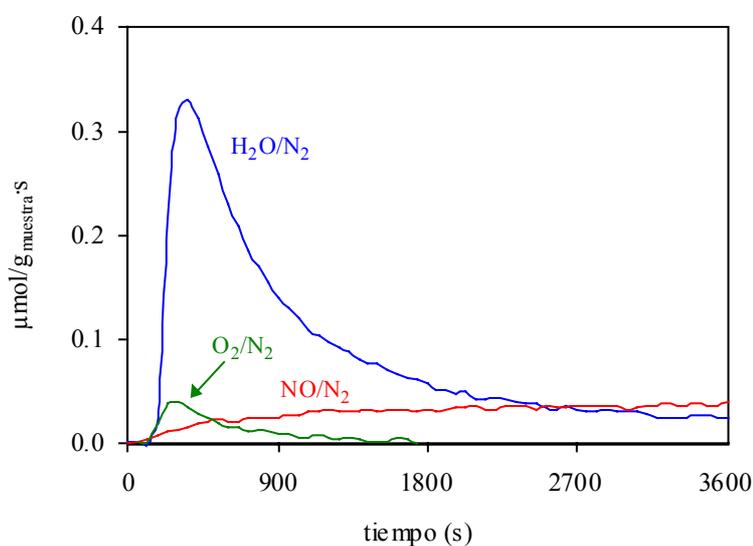


Figura 8.6. Evolución de CO_2 durante el tratamiento a 400°C en diferentes atmósferas gaseosas.

En los tres casos se observa emisión de 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 O₂. 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 “ μ ” 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 CO₂ en estos experimentos. Con fines comparativos también se ha incluido la evolución de CO y CO₂ al someter la muestra original, sin pretratar, a un calentamiento en atmósfera inerte hasta 900°C en similares condiciones.

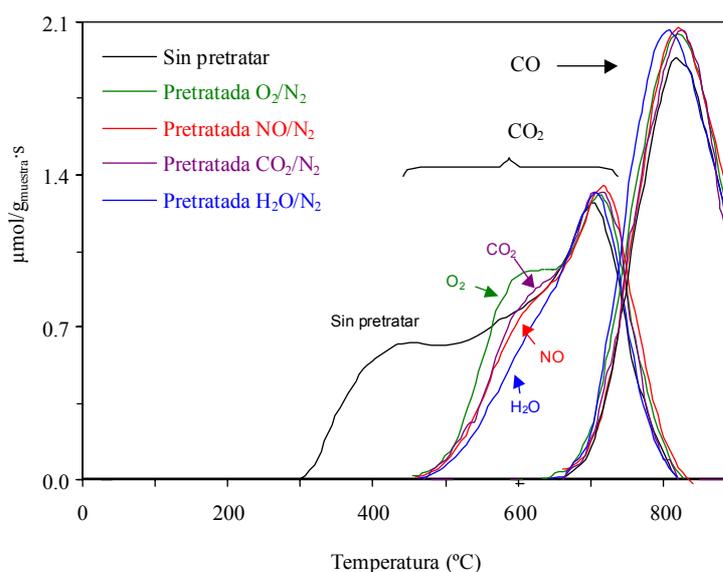


Figura 8.7. Caudal molar de CO y CO_2 durante las DTPs realizadas tras tratar la muestra en diferentes atmósferas reactivas.

En el caso de la muestra sin pretratar, la emisión de CO_2 comienza a 300 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, presentando un máximo en torno a 710 $^{\circ}\text{C}$. El 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 CO respecto a la de los que lo hacen como CO_2 [30]. La emisión de 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 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 K_2CO_3 .

En las muestras pretratadas, la evolución de CO_2 comienza a 475°C aproximadamente, debido a que los grupos oxigenados superficiales más inestables presentes en la muestra sin pretratar han descompuesto durante el calentamiento en N_2 hasta la temperatura del pretratamiento. El resto del perfil tanto de CO como de CO_2 sólo se ve ligeramente modificado respecto al característico de la muestra sin pretratar.

Resulta especialmente interesante analizar la emisión de CO_2 en torno a 600°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 NO y CO_2 no parecen modificar la cantidad de grupos oxigenados que evolucionan en torno a 600°C . Puesto que durante el pretratamiento con NO/N_2 se produjo gasificación, se deduce que los grupos oxigenados creados por el NO presentan una estabilidad relativamente baja, creándose y evolucionando a 400°C durante dicho pretratamiento, sin quedar acumulados en la muestra. Sin embargo, en el caso del pretratamiento con CO_2/N_2 no se produjo gasificación apreciable, lo que parece indicar que el 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°C con O_2/N_2 contiene la mayor cantidad de grupos oxigenados que evolucionan como CO_2 en torno a 600°C , cantidad claramente superior a la de la muestra sin pretratar. En concordancia, tal y como ya se ha adelantado, el O_2 es la especie que menos gasificación origina durante el pretratamiento (menor evolución de CO_2). Esto indica que el oxígeno, a 400°C , es capaz de oxidar al carbón creando grupos oxigenados de estabilidad superior a los creados por el 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 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°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°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°C . Es decir, el vapor de agua es capaz de gasificar al carbón presente en la muestra a 400°C . Es presumible que la presencia de H_2O en mezclas gaseosas multicomponentes también tenga este mismo efecto gasificante, con la consecuente creación de sitios C_f altamente reactivos y susceptibles de reaccionar con nuevas moléculas oxidantes, ya sean NO_x , O_2 o H_2O , lo que explicaría el aumento de la reactividad de la muestra en mezclas gaseosas que contienen vapor de agua.

3.1.5. Quimisorción de CO_2 .

Para analizar el efecto inhibitorio ejercido por el CO_2 observado en las RTPs y RI_{2h} previas, se han llevado a cabo diversos ensayos de quimisorción de 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 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 CO_2 quimisorbidas a 250 , 350 , y 450°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 CO_2 quimisorbidas por átomo de potasio ($n_{\text{CO}_2}/\text{at}_k$).

Tabla 8.4. Cantidades de CO₂ 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 ₂ /g _{muestra}	n _{CO₂} /at _k	mgCO ₂ /g _{muestra}	n _{CO₂} /at _k
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 CO₂, 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 CO₂ parece atribuible al catalizador. Esto podría explicar el efecto inhibitor ejercido por el CO₂ 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 CO₂ 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_{ld}).

Para evaluar la repercusión tanto del efecto inhibitor ocasionado por el CO₂ 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 RI_{d} a 450°C con el pirolizado A3-700 empleando atmósferas gaseosas con y sin 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 NO_x similares (no mostrados) y reduciendo en ambos casos las mismas cantidades de 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 CO_2 sobre la reacción 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 NO_x durante los experimentos llevados a cabo a 350°C (Figura 8.8a) y 450°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°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°C y 20°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 RI_{d} y 1 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 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.

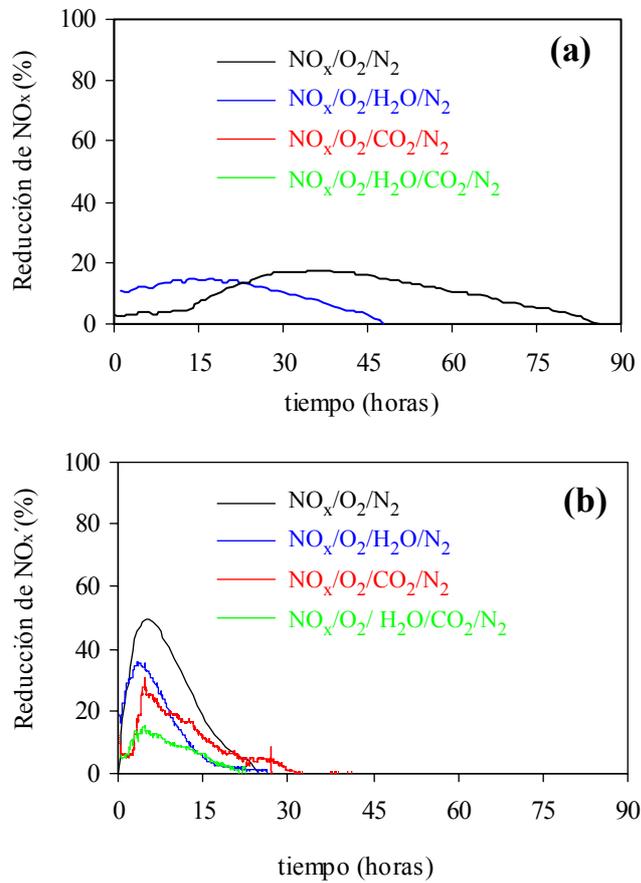


Figura 8.8. Reducción de NO_x (%) durante las RI_{id} en diferentes atmósferas reactivas a (a) 350°C y (b) 450°C.

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°C que a 350°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 CO_2 , la muestra es totalmente inactiva a 350°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 NO_x sin observarse evolución significativa de 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 CO_2 , curva que no ha sido mostrada, se produzca desde el comienzo de la reacción con la consecuente creación de sitios C_f y aumento de la reducción de 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_x alcanzados disminuyen según la secuencia:



Este orden de máxima actividad hacia NO_x es diferente al observado en RI_{2h}, debido a la contribución de otras especies (H₂O y O₂) al consumo de muestra en RI_{1d}. En el caso de la mezcla gaseosa NO_x/O₂/H₂O/N₂, la disminución del máximo de reducción de NO_x respecto a NO_x/O₂/N₂ es debido al consumo de carbón con H₂O. En el caso de la mezcla NO_x/O₂/CO₂/N₂, la disminución del máximo de reducción de NO_x respecto a NO_x/O₂/N₂ 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 O₂. En la mezcla NO_x/O₂/CO₂/H₂O/N₂ hay un efecto combinado de la desactivación parcial del catalizador originada por el CO₂ 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_x en cada ensayo y las cantidades de NO_x totales reducidas en cada caso, expresadas como gramos de NO_x 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 NO_x (%)	S_{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 NO_x alcanzada es mayor a 450°C que a 350°C. Por el contrario, tanto la selectividad como las cantidades de 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 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 CO_2 , tal y como ya se ha discutido, la desactivación parcial del catalizador, responsable de la selectividad hacia NO_x , permite un mayor consumo de carbón con 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 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 H_2O o 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 CO_2 y del aumento de la reactividad originado por el H_2O , alcanzándose una selectividad de 0,08 y reduciéndose $0,3 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$.

3.2. Efecto del 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 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 NO_x , SO_2 y CO_2 monitorizados durante una reacción isoterma de dos horas de duración llevada a cabo a 350°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 NO_x y 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 NO_x y 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.

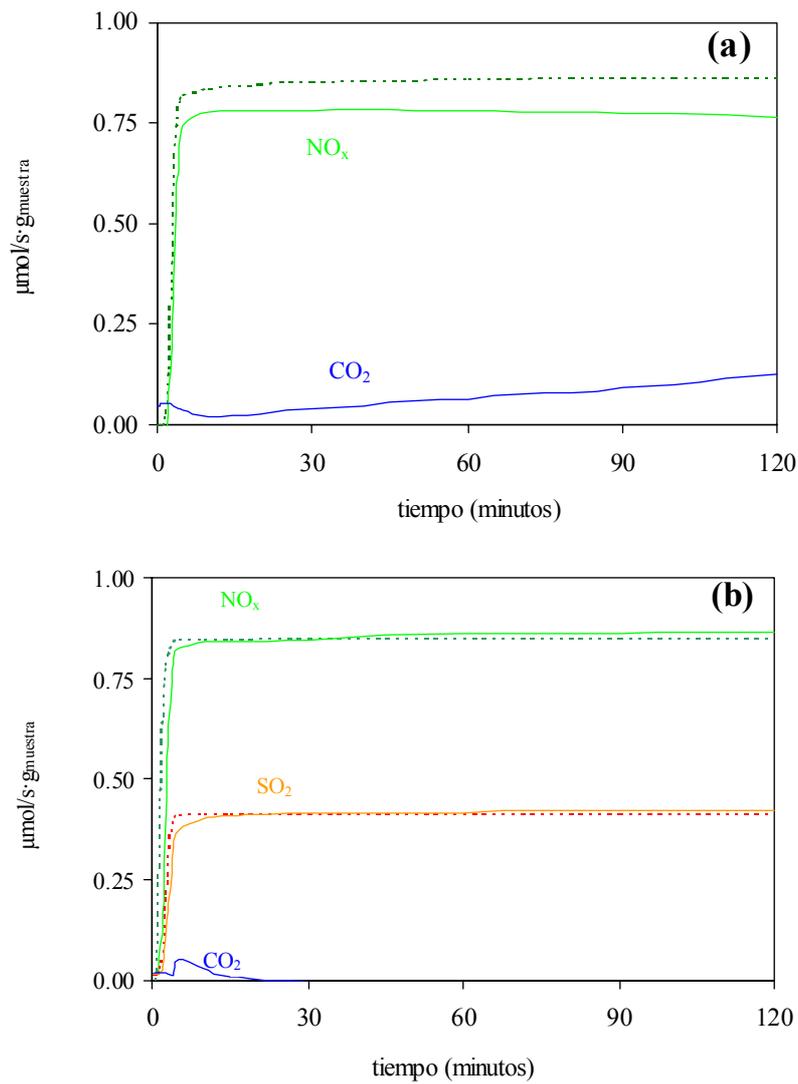


Figura 8.9. Reacciones Isotermas de horas a 350°C llevadas a cabo con los pellets A3-7,9-AH-700 y con una mezcla de gases que contiene (a) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ y (b) $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ (líneas continuas: caudales molares; líneas punteadas: referencia).

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 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 CO_2 emitidas. En este caso no se emplea el parámetro “Reducción de 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 RI_{2h} , puesto que dicho parámetro es nulo en la mayor parte de los ensayos llevados a cabo empleando la mezcla gaseosa que contiene 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 O_2 -carbón.

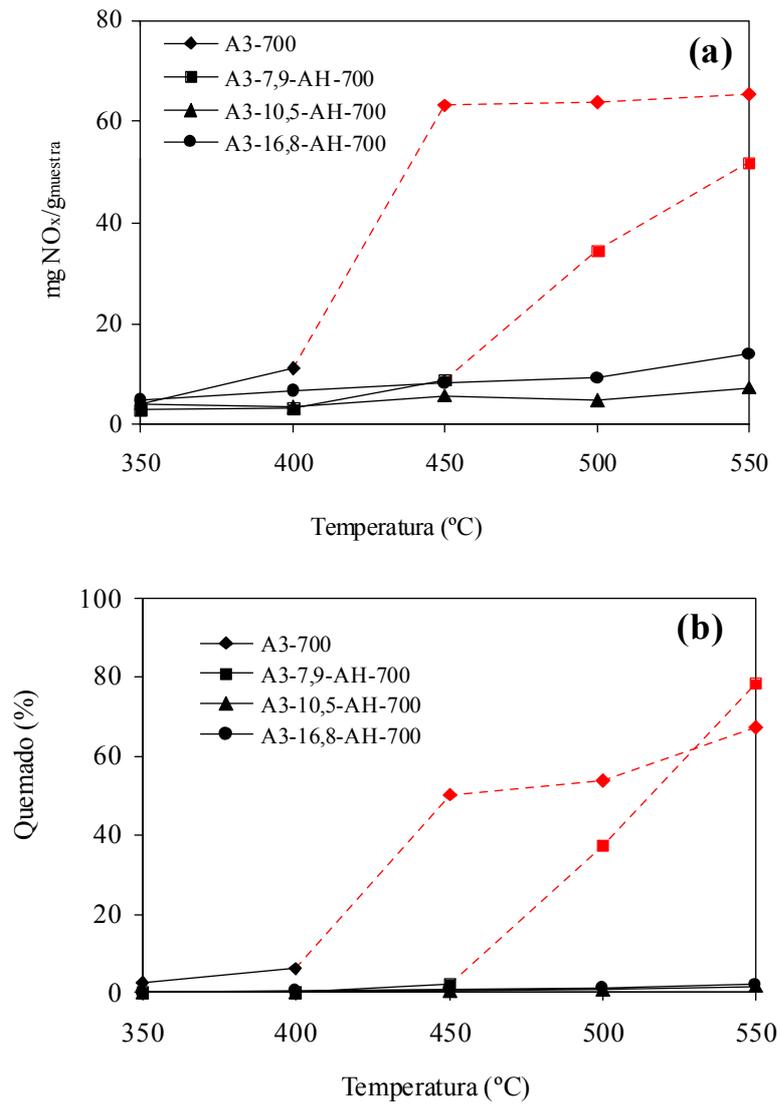


Figura 8.10. $\text{RI}_{2\text{h}}$ a diferentes temperaturas empleando una mezcla de gases con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$. (a) $\text{mgNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ y (b) Quemado (%).

En todos los ensayos que transcurren sin aumento incontrolado de la temperatura (símbolos negros), las cantidades de 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 NO_x reducidas por la muestra A3-10,5-AH-700 en reacciones isotermales equivalentes llevadas a cabo en ausencia de 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 SO_2 .

En concordancia con estas pequeñas cantidades de 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 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 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 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 SO_2 .

Para profundizar en este aspecto, es decir, en la relación existente entre la inhibición ejercida por el 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.

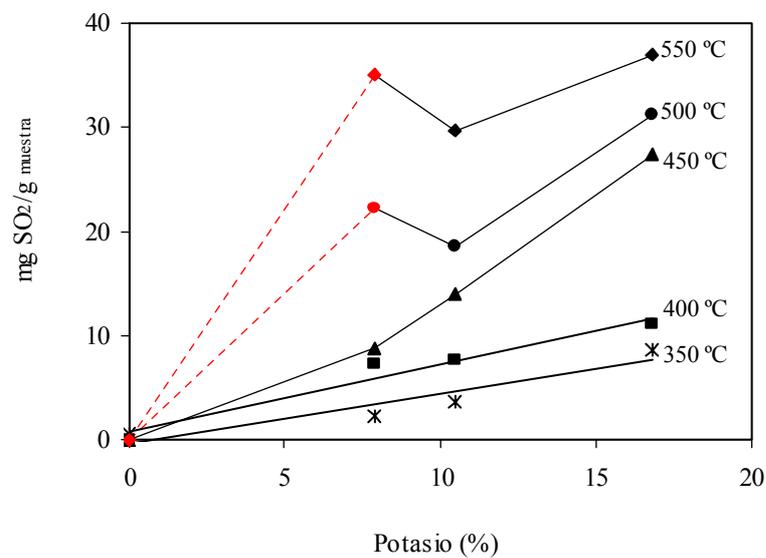


Figura 8.11. Cantidades de SO_2 eliminadas de la corriente gaseosa durante las $\text{RI}_{2\text{h}}$.

Como puede observarse, las cantidades de 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 NO_x . Dichas cantidades de NO_x son, además, por lo general inferiores en magnitud a las de SO_2 . En el caso del

pirolizado A3-700, la eliminación de 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 SO_2 eliminada de la corriente gaseosa, unida al efecto inhibitor que ejerce sobre la reacción NO_x -carbón catalizada, hace pensar en un posible envenenamiento del potasio por SO_2 . Hay que tener en cuenta que se ha comprobado que los compuestos de azufre, y especialmente los gases H_2S y SO_2 , envenenan los catalizadores metálicos empleados en diversas reacciones químicas, como por ejemplo la oxidación de 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 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 NO_x , O_2 y 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.

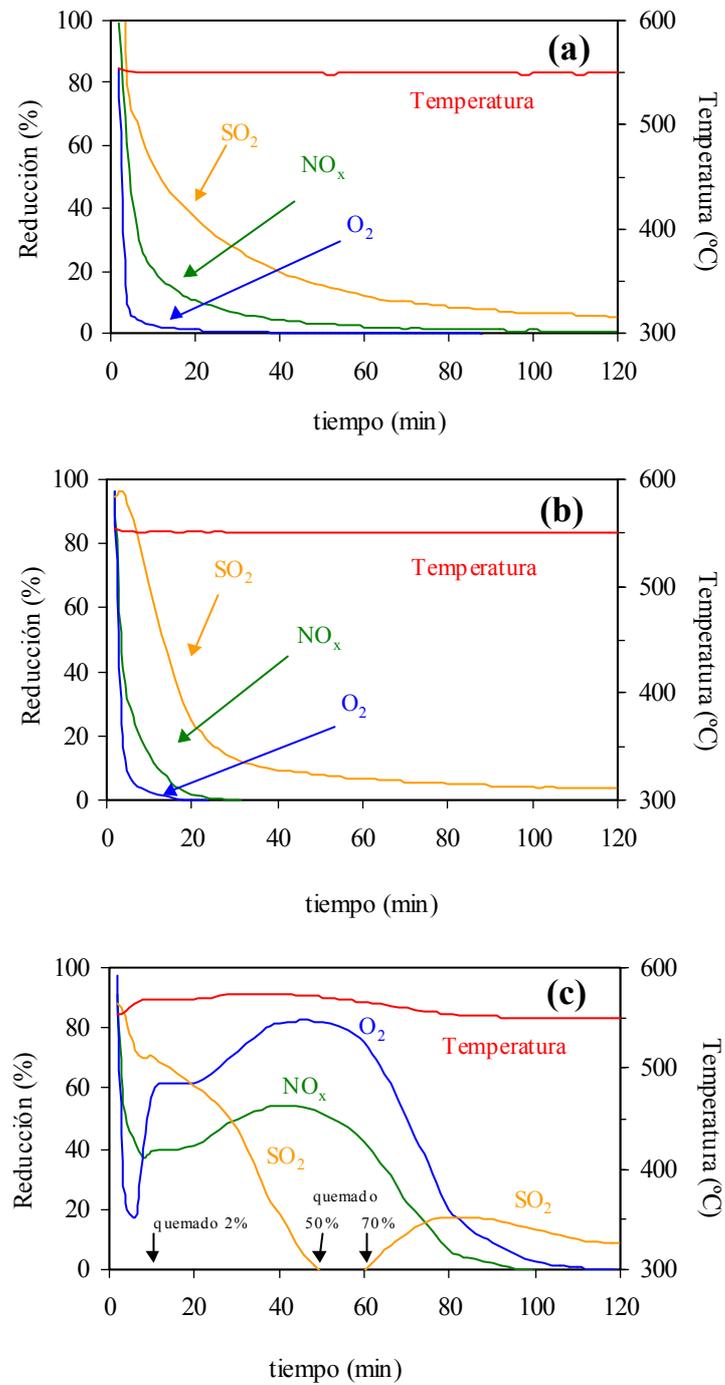


Figura 8.12. Porcentajes de reducción de la concentración de O_2 , NO_x y SO_2 durante las $\text{RI}_{2\text{h}}$ a 550°C realizadas con las muestras (a) A3-16,8-AH-700, (b) A3-10,5-AH-700 y (c) A3-7,9-AH-700.

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 NO_x y O_2 que disminuye progresivamente hasta cero. Del mismo modo, la eliminación de 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°C con los pellets A3-7,9-AH-700, es decir, las muestras presentan una cierta capacidad inicial de reducir NO_x (y también O_2) que cesa conforme el 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 NO_x , O_2 y 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 NO_x como de O_2 , al tiempo que se produce una importante evolución de 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 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 NO_x y O_2 presentan un perfil paralelo, el perfil de 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 SO_2 , permite descartar la posible

gasificación del carbón con SO_2 en estas condiciones, en concordancia con la hipótesis de que la eliminación de SO_2 se debe a un mecanismo de quimisorción sobre el catalizador.

El hecho de que la cantidad de 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 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 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°C con esta misma muestra, en el que también se produjo aumento incontrolado de la temperatura, se observó un perfil de eliminación de SO_2 equivalente al mostrado en la Figura 8.12c.

Estas claras diferencias entre los perfiles de reducción de la concentración de 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 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 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°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.

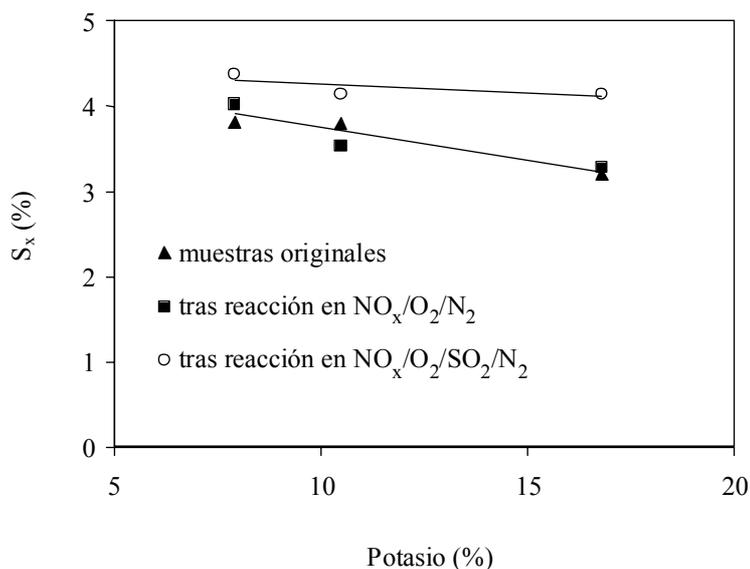


Figura 8.13. Cantidades totales de azufre determinadas mediante FRX de las muestras originales y tras reacción a 350°C en mezclas con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ y $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$.

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 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 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 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 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 SO_2 se están formando especies azufradas de naturaleza inorgánica, en concordancia con la idea de que la retención de 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 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.

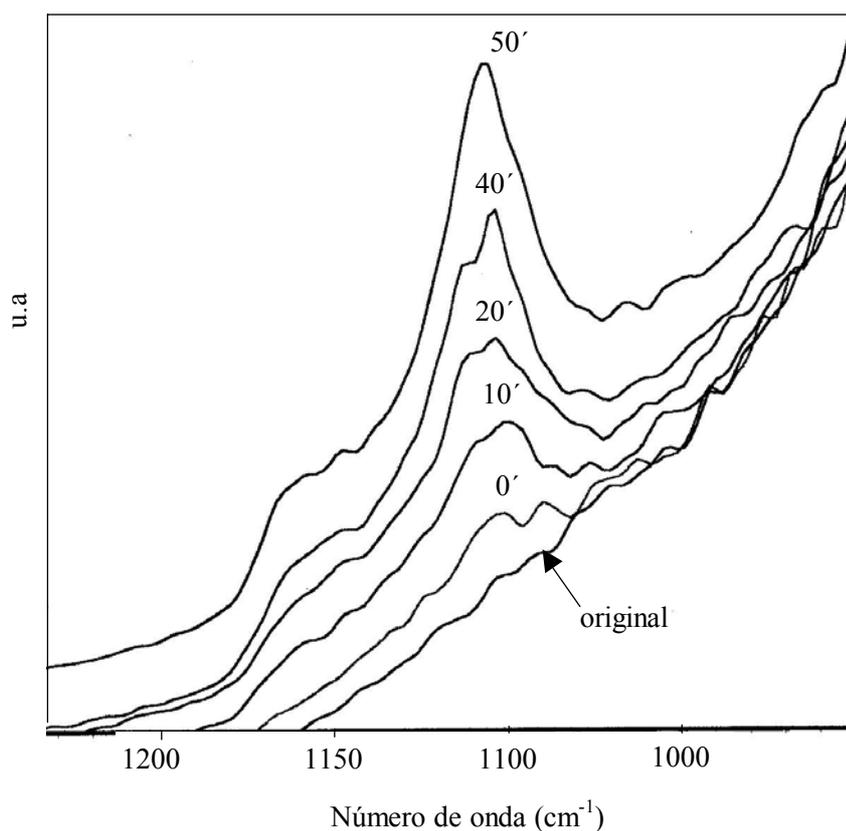


Figura 8.14. Espectro FTIR-in situ en torno a 1100 cm^{-1} de la muestra A3-16,8-AH-700 durante una RI a 350 en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$.

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°C .

Estos resultados parecen evidenciar que la pérdida de toda la capacidad de reducir 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 SO_2 y formación de K_2SO_4 que, tal y como se deduce de este estudio, no es activa catalíticamente.

- *Retención de SO₂ a altos grados de quemado estudiado mediante quimisorción de CO₂ y DRX.*

Llegado este punto, faltan por identificar las especies formadas tras la retención de SO₂ en segunda etapa (Figura 8.12c), una vez alcanzado un porcentaje elevado de quemado del carbón.

– Quimisorción de SO₂.

Este fenómeno de retención en segunda etapa podría estar relacionado con la retención de SO₂ 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 SO₂ 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 SO₂ retenidas en estos ensayos, prolongados hasta saturación (90 minutos) y llevados a cabo a 350 y 550°C.

Tabla 8.6. Quimisorción de SO₂ en cenizas a 350 y 550°C.

MUESTRA	mg SO ₂ retenidos/g ceniza	mg SO ₂ 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 SO_2 , apoyando la idea de que la retención de 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°C .

– Difracción de Rayos X.

Para identificar la naturaleza de las especies formadas como consecuencia de la quimisorción de 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°C y 550°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.

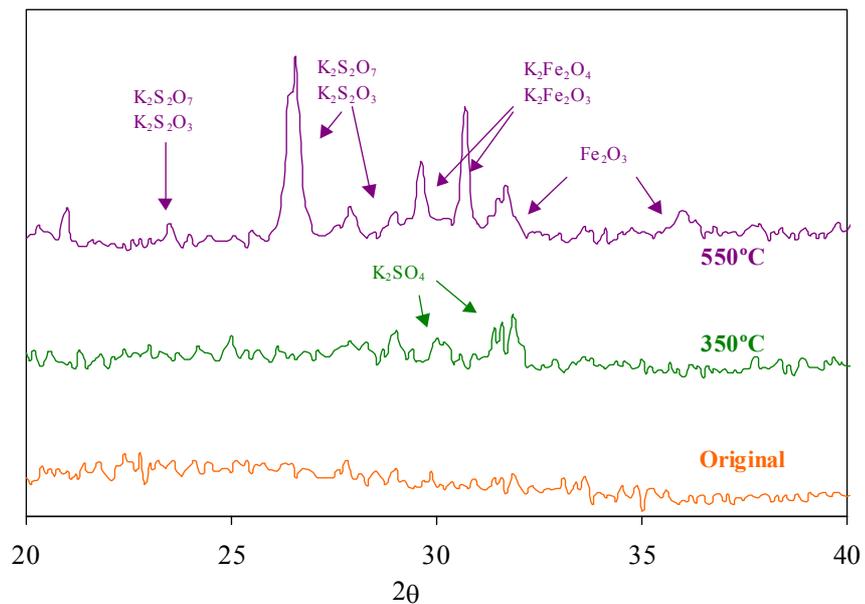


Figura 8.15. Difractogramas de la muestra A3-7,9-AH-700 original y tras $\text{RI}_{2\text{h}}$ a 350°C y 550°C en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$.

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 CO_2 y 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 NO_x con carbón en presencia de O_2 , pero se desactiva parcialmente en presencia de CO_2 y totalmente en presencia de SO_2 debido a un proceso de carbonatación y sulfatación respectivamente. Sin embargo, llama la atención que la interacción del catalizador con CO_2 dé lugar a la carbonatación del mismo, que la interacción con SO_2 (en presencia de 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 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.

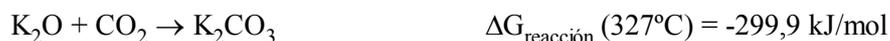
En la Tabla 8.7 se resume la incidencia que tienen los diferentes gases estudiados (CO_2 , SO_2 y NO) sobre el catalizador de las muestras, así como algunos datos termodinámicos correspondientes al nitrito, nitrato, carbonato y sulfato potásico. A continuación de la Tabla 8.7 se presentan las reacciones hipotéticas de formación del nitrato, carbonato y sulfato potásico, a partir de K_2O y NO , CO_2 o SO_2 según el caso, incluyéndose sus correspondientes incrementos de energía libre de reacción a 327°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, CO₂ y SO₂ con el catalizador observada experimentalmente. Datos termodinámicos correspondientes al nitrito, nitrato, carbonato y sulfato potásico.

Gas	Interacción con el catalizador	Especie química	¿Se forma ^(a) ?	T ^a fusión (°C) ^(b)	ΔG _f (327°C) (kJ/mol)
NO	Se quimisorbe disociativamente emitiéndose N ₂ y oxidando al catalizador.	KNO ₂	No ha sido detectada	441	-
		KNO ₃	No ha sido detectada	334	-296,3
CO ₂	Desactivación parcial.	K ₂ CO ₃	Sí	891	-957,0
SO ₂	Desactivación total.	K ₂ SO ₄	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 KNO₃, K₂CO₃ y K₂SO₄ 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_f) 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 SO₂. El K₂CO₃ presenta una estabilidad inferior a la del sulfato, siendo coherente con la disminución de la actividad catalítica que sufre el potasio cuando se incorpora CO₂ 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°C permiten llegar a conclusiones similares. La formación de K_2SO_4 por reacción entre K_2O , SO_2 y 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 K_2O y 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 KNO_3 en las condiciones experimentales empleadas en esta memoria, aún cuando la variación de energía libre de la reacción entre K_2O , NO y O_2 para generar KNO_3 es ligeramente negativa, podría ser debido a que el proceso de quimisorción disociativa de 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 (SO_2 , CO_2 y NO_x). Además de los argumentos termodinámicos, no se puede descartar el hecho de que el K_2SO_4 , por su mayor tamaño respecto al del K_2CO_3 , pueda originar el bloqueo de sitios activos para la reducción de 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 NO_x y la quimisorción irreversible de SO_2 con formación de K_2SO_4 , es decir, resulta evidente que existe una relación directa entre los sitios del catalizador activos hacia la quimisorción de 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 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 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 SO_2 .

Por último, es interesante reflexionar sobre la naturaleza de los sitios activos para la reducción de 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 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 isotermas 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 NO_x por unidad de masa de muestra que en mezclas gaseosas $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$.

- (iv) Cuando coexisten 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 CO_2 , y del aumento de la actividad, originado por el H_2O . La selectividad y la cantidad de 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 K_2SO_4 a bajas temperaturas (350°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 SO_2 , directamente relacionado con el activo catalíticamente para la reducción de 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. *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. *10th 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).