

CAPÍTULO 9

DISEÑO DE UN SISTEMA EN DOBLE LECHO PARA
LA ELIMINACIÓN CONJUNTA DE SO₂ Y NO .

1.- INTRODUCCIÓN.

Las emisiones a la atmósfera de NO y NO₂, genéricamente NO_x, y de SO₂, como consecuencia de la producción de energía a partir de carbón y de otros combustibles fósiles, tienen un grave impacto medioambiental al estar relacionadas con la nociva “lluvia ácida” [1,2]. Esto ha motivado la implantación de diversos procesos para reducir la concentración de estos contaminantes en las corrientes gaseosas emitidas por las fuentes estacionarias responsables de las emisiones, existiendo un interés por el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan producir energía minimizando la emisión de estos contaminantes [3].

En el caso de la reducción de las emisiones de dióxido de azufre, la mayor parte de los métodos implantados hoy en día en fuentes estacionarias de combustión, se basan en el empleo de sorbentes básicos, muchos de ellos compuestos de calcio. En estos procesos, el óxido de calcio reacciona con el SO₂ en presencia de un elevado porcentaje de oxígeno para formar sulfato cálcico, evitando así la expulsión del gas contaminante a la atmósfera. La optimización de la temperatura resulta fundamental, puesto que si ésta es demasiado baja no se produce la completa descomposición del precursor, Ca(OH)₂ o Ca(CO)₃ entre otros [4], necesaria para la generación del óxido de calcio y, por el contrario, a temperaturas elevadas, se produce la sinterización de las partículas de sorbente, reduciéndose su capacidad de retención [4]. En el caso del Ca(OH)₂ la temperatura óptima es del orden de 450-500°C, mientras que con carbonato cálcico se emplean temperaturas superiores [4].

Se han desarrollado numerosos procesos para llevar a cabo la eliminación de SO₂ empleando este tipo de sorbentes. En muchos de ellos, el sorbente actúa en el propio combustor, introduciéndose mezclado con el combustible o inyectándose adicionalmente. Otros sistemas de desulfuración actúan sobre la corriente gaseosa de post-combustión, inyectándose el sorbente en el propio sistema de conducciones de salida o habilitando un

nuevo reactor para llevar a cabo el tratamiento de desulfuración de la corriente gaseosa procedente del combustor [4].

Para evitar las emisiones de NO_x a la atmósfera, las estrategias desarrolladas son diferentes a las empleadas en el caso del SO_2 . Una primera medida de control (*medidas primarias*) consiste en modificar el proceso de combustión para minimizar la formación de NO_x . Hay que tener en cuenta que una importante vía de formación de los óxidos de nitrógeno es por oxidación del N_2 del aire a las elevadas temperaturas alcanzadas durante la combustión. Al igual que en el caso del dióxido de azufre, una segunda opción consiste en tratar los gases de post-combustión (*medidas secundarias*) [5]. En este sentido, el sistema más extendido, denominado SCR^a, se basa en el empleo de agentes químicos, habitualmente NH_3 , para reducir los óxidos de nitrógeno utilizando catalizadores adecuados, como por ejemplo V_2O_5 soportado sobre dióxido de titanio, óxido de hierro, carbón activado o zeolitas entre otros muchos [3,6,7]. La temperatura de operación del proceso depende del catalizador, variando entre 100-150°C para los carbones activados y 300-400 °C aproximadamente para los óxidos metálicos.

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

^a Selective Catalytic Reduction.

regeneración que lo trata térmicamente a 400-450°C, obteniéndose una corriente rica en SO_2 . Aún quedan por resolver, sin embargo, ciertos inconvenientes como el sobrecalentamiento del carbón o la corrosión y taponamiento del regenerador de SO_2 [3,5].

El proceso de reducción de NO_x con pellets de carbón estudiado en esta memoria de tesis sería una alternativa a los sistemas SCR habitualmente empleados en la eliminación de NO_x en corrientes gaseosas de post-combustión. Sin embargo, tal y como se ha demostrado en el capítulo anterior, el dióxido de azufre “envenena” el catalizador por un proceso irreversible de quimisorción, sulfatando el potasio empleado como catalizador y bloqueando sus sitios activos, inhibiendo la capacidad de reducción de los pellets. Según esto, la reducción de NO_x con este tipo de materiales sólo puede llevarse a cabo en corrientes gaseosas que no contienen SO_2 o en corrientes previamente desulfuradas.

A partir de estudios previos llevados a cabo en el Departamento de Química Inorgánica, es bien conocida la capacidad de ciertos compuestos de calcio de retener SO_2 a bajas y moderadas temperaturas [8-15]. Uno de los compuestos con los que se han obtenido retenciones satisfactorias a temperatura moderada (300-500°C) es el óxido de calcio procedente de la descomposición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, habiéndose conformado incluso briquetas tanto de este precursor puro como mezclado con materiales carbonosos [15].

Afortunadamente, la temperatura de retención de SO_2 con óxido de calcio procedente de la descomposición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ está dentro de la “*ventana de reactividad*” (325-475°C) de determinados pellets de potasio/carbón estudiados en capítulos precedentes de esta memoria, intervalo de temperaturas útil para la reducción de NO_x . Esto hace pensar en la posibilidad de emplear un doble lecho de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y

pellets de potasio/carbón para llevar cabo la eliminación de SO_2 y NO_x respectivamente, operando ambos tipos de pellets simultáneamente a la misma temperatura y en un único reactor. Las ventajas que, a priori, muestra este sistema combinado de eliminación de SO_2 y NO_x son: (i) que ambos lechos podrían estar conformados como pellets o briquetas, lo que aseguraría una buena compatibilidad entre lechos minimizando el mezclado por caída de partículas del lecho superior al inferior. El empleo de pellets o briquetas también minimiza las pérdidas de carga, puesto que se disminuyen las limitaciones al paso del gas respecto a lechos pulverulentos; (ii) las materias primas son económicas; (iii) no es necesario emplear dos reactores; (iv) no es necesario precalentar o enfriar los gases de post-combustión como ocurre en otros procesos, puesto que la temperatura de operación del doble lecho sería similar a la que tienen dichos gases una vez atravesado el filtro de partículas (“zona post-economiser”), con el consiguiente ahorro energético y económico.

En este noveno capítulo de la memoria, último de los dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales, se analiza la posibilidad de llevar a cabo la eliminación consecutiva de SO_2 y NO_x en un doble lecho consistente en dos zonas: una zona superior compuesta por pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y una zona inferior compuesta por pellets de potasio/carbón. Los objetivos concretos de este estudio son:

- (i) Analizar la influencia de la temperatura sobre el proceso de retención de SO_2 con pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en una corriente gaseosa con NO_x , SO_2 , O_2 y N_2 en concentraciones similares a las de una corriente tipo de post-combustión.
- (ii) Seleccionar una temperatura apropiada para llevar a cabo conjuntamente la retención de SO_2 con pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la reducción de NO_x con pellets de potasio/carbón y estudiar la posibilidad de eliminar simultáneamente ambos contaminantes empleando un lecho doble compuesto de estos dos tipos de pellets.

- (iii) Analizar la influencia de la relación $\text{masa}_{\text{pellets Ca(OH)}_2} / \text{masa}_{\text{pellets potasio/carbón}}$ sobre la capacidad de eliminación de SO_2 y NO_x del doble lecho, con objeto de que la corriente quede desulfurada antes de llegar a la zona inferior de pellets de potasio/carbón (manteniendo dicha desulfuración durante un tiempo prolongado).

2.- EXPERIMENTAL.

2.1. Preparación y caracterización de las muestras.

En este capítulo se han empleado dos tipos de pellets de diferente naturaleza, preparados tal y como se describe a continuación:

- *Pellets de hidróxido cálcico:*

El hidróxido cálcico comercial empleado en la preparación de estos pellets ha sido suministrado por PANREAC y tiene un 95% de pureza según datos del proveedor. Al hidróxido cálcico, originalmente pulverulento, se le añade la mínima cantidad de agua necesaria para que quede totalmente mojado, y se agita hasta obtener una “papilla” homogénea. A continuación, la papilla se introduce en el dispositivo de extrusión, descrito en el tercer capítulo de esta memoria y mostrado en la Figura 3.2 de dicho capítulo, para ser conformada. Los pellets obtenidos originalmente, con un diámetro de 1 mm y una longitud variable del orden de varios centímetros, son secados en una estufa convencional a 110°C durante dos horas, y son fragmentados longitudinalmente en pellets homogéneos de 0,8 cm de longitud aproximadamente.

Se ha estudiado la descomposición del Ca(OH)_2 empleado en la preparación de estos pellets en un equipo combinado TG-DSC-MS (TG-DSC de TA Instruments, modelo SDT 2960 y MS de Balzers Instruments, modelo GSD 300 T3).

- *Pellets de carbón mineral y potasio:*

Para este estudio se ha escogido la muestra denominada A3-16,8-AH-700, puesto que estos pellets permitieron reducir la máxima cantidad de NO_x ($2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$, a 350°C [16,17]), tal y como se discutió previamente en el quinto capítulo de la memoria. El método de preparación se describió en el tercer capítulo de la memoria y, en las Tablas 5.1 y 5.2 del quinto capítulo, se incluyó la caracterización de estos pellets.

2.2. Experimentos de retención de SO_2 /reducción de NO_x .

Se han llevado a cabo dos tipos de experimentos en condiciones isoterma a diferentes temperaturas:

Retención de SO_2 mediante pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

Se han realizado experimentos de retención de SO_2 a diferentes temperaturas comprendidas entre 250 y 650°C empleando pellets de hidróxido cálcico. En estos ensayos, la muestra (entre 1 y 10 g de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ según el caso) es calentada en atmósfera inerte de N_2 (620 ml/min) hasta la temperatura de reacción, manteniéndose a dicha temperatura durante el tiempo necesario (entre 10 y 60 minutos, en función de la masa empleada y de la temperatura) para asegurar la completa deshidratación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, si es el caso ^b. A continuación, se permuta el flujo de nitrógeno por una mezcla gaseosa de similar caudal con la siguiente composición: $0,2 \%$ de NO_x , $0,04 \%$ de SO_2 , 5% de O_2 y N_2 como gas portador. Las concentraciones de SO_2 , NO_x y O_2 seleccionadas son comparables a los de una corriente gaseosa de post-combustión típica [3]. La

^b Según estudios previos, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ descompone a $T \sim 400^\circ\text{C}$ [19].

duración de los experimentos ha sido diferente según los objetivos de cada ensayo, variando entre un mínimo de 2 horas y un máximo de 35 horas aproximadamente.

- *Eliminación conjunta de SO_2 mediante pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de NO_x mediante pellets de potasio/carbón.*

Se han llevado a cabo reacciones isoterma a 450°C empleando un doble lecho compuesto de los dos tipos de pellets previamente descritos y una mezcla gaseosa similar a la utilizada en los ensayos descritos anteriores ($\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$; 620 ml/min). Antes de introducir la mezcla reactiva, la muestra es calentada en atmósfera inerte de N_2 (620 ml/min) hasta la temperatura de reacción, manteniéndose en nitrógeno durante el tiempo necesario para asegurar la completa deshidratación de los pellets de hidróxido cálcico. En todos los ensayos se ha empleado 1 gramo de pellets de carbón y potasio, variándose la masa de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 1 y 10 gramos, según el experimento. Los ensayos se han prolongado durante el tiempo necesario para obtener un nivel de reducción de NO_x nulo. Dicho tiempo varía entre 15 y 38 horas aproximadamente, en función de la masa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizada.

En la Figura 9.1 se muestra una composición de fotografías en la que se observan los pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 9.1a), los pellets de potasio/carbón (Figura 9.1b) y el doble lecho de pellets ubicado en el reactor (Figura 9.1c). Entre los pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y los de carbón mineral se ha colocado una cierta cantidad de lana de cuarzo para evitar el contacto entre ambos lechos. Hay que tener en cuenta que los compuestos de calcio catalizan la gasificación de carbón con NO [18] (y con otros gases oxidantes), por lo que, en un estudio preliminar como el llevado a cabo en este capítulo, es preferible evitar esta

posibilidad. Se ha comprobado que la lana de cuarzo es inerte a la temperatura de reacción frente a la mezcla de gases empleada en este estudio.

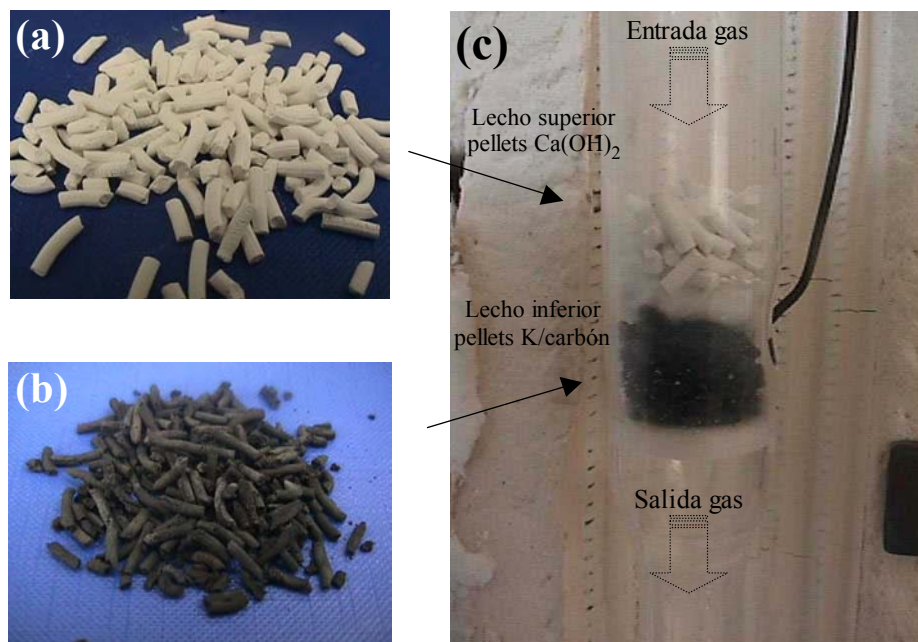


Figura 9.1. (a) Pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (b) pellets de potasio/carbón y (c) doble lecho de pellets ubicado en el reactor.

Todos los ensayos se han llevado a cabo empleando un reactor cilíndrico vertical de cuarzo de 2,3 cm de diámetro interno ubicado en un horno para el control de la temperatura. La mezcla de gases reactiva es introducida en el reactor por su extremo superior, y su composición tras la reacción es monitorizada durante los diversos ensayos mediante una serie de analizadores de gases específicos para la determinación de NO y NO_2 (Binos 1004), CO y CO_2 (Binos 100) y O_2 y SO_2 (Binos 1001) conectados a la salida del reactor. Este dispositivo, al que se ha denominado R-AG, fue descrito detalladamente en el tercer capítulo de la memoria, sección 2.2.1.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Retención de SO_2 mediante pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.1.1. Efecto de la temperatura de reacción.

En la Figura 9.2 se muestran, a modo de ejemplo, los caudales molares de NO_x y SO_2 durante una reacción isoterma de dos horas de duración llevada a cabo con los pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1 gramo de muestra) a 450°C con la mezcla gaseosa $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$. Las líneas punteadas representan los caudales molares de referencia de ambos gases, monitorizados en un ensayo similar realizado en ausencia de pellets, denominado habitualmente “blanco”.

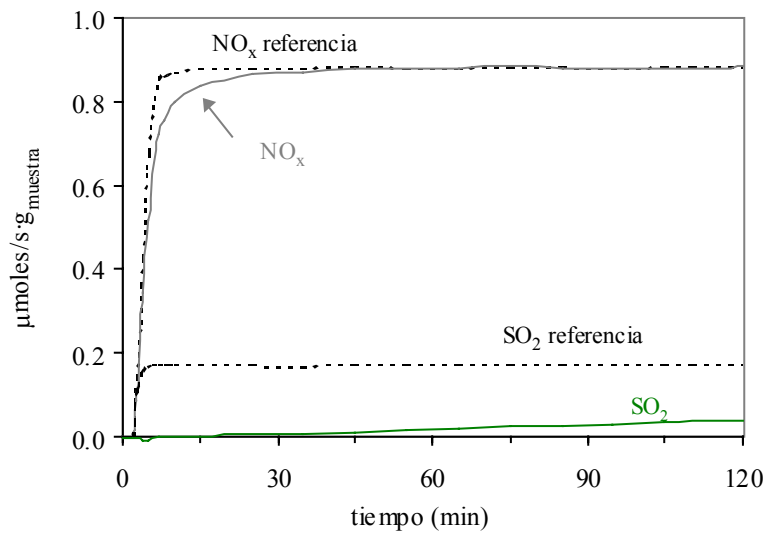


Figura 9.2. Caudales molares de NO_x y SO_2 durante una reacción isoterma a 450°C (1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$).

Tal y como se observa en la Figura, hay una importante retención de SO_2 durante las dos horas de reacción, puesta de manifiesto por el bajo caudal molar que presenta este gas respecto al de referencia. Durante los primeros minutos, la retención es del 100% del SO_2 introducido en la mezcla de gases reactiva, aumentando progresivamente el caudal molar de este gas conforme se va sulfatando la muestra. Tras las dos horas de experimento, sin embargo, éstos aún presentan una notable actividad, siendo la reducción al final del ensayo del 76% del SO_2 introducido. En estudios previos llevados a cabo en este laboratorio se demostró que la retención de SO_2 (en presencia de O_2) con óxido de calcio procedente de la descomposición del correspondiente hidróxido o carbonato, a esta temperatura, da lugar a la formación de una mezcla de sulfito y sulfato cálcico [9,19]. También se confirmó que el sulfito cálcico puede ser descompuesto mediante un tratamiento térmico de regeneración a 880°C en nitrógeno [19], recuperando la mayor parte del dióxido de azufre retenido como sulfito, lo que hace pensar en la posible recuperación de al menos parte del SO_2 retenido. Este aspecto, sin embargo, escapa a los objetivos de este estudio.

Respecto al nivel de NO_x , las curvas mostradas en la Figura 9.2 ponen de manifiesto una pequeña eliminación de NO_x de la corriente gaseosa durante los primeros minutos de reacción, aunque ésta es mucho menos importante que la de SO_2 . Hay que tener en cuenta que a la temperatura de reacción, el nitrato cálcico ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) es una especie estable, lo que hace pensar en su posible formación por reacción entre el óxido de calcio y los óxidos de nitrógeno. Así, por ejemplo, la temperatura de fusión del nitrato cálcico, orientativa de su estabilidad, es de 561°C [20], superior a la temperatura a la que se ha llevado a cabo el ensayo. Resulta razonable pensar, por lo tanto, en la posible formación de esta especie, aunque este hecho no ha sido probado mediante su identificación experimental. De cualquier modo, resulta clara la tendencia del óxido de calcio por quimisorber preferentemente SO_2 respecto a NO_x , si fuese el caso. Esto resulta razonable teniendo en cuenta que el sulfito y sulfato cálcico son especies más estables

que el nitrato, hecho puesto de manifiesto, por ejemplo, por los energías libres de reacción y de formación de estos compuestos a 427°C [21,22] resumidos en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Datos termodinámicos relativos a CaSO_3 , CaSO_4 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Compuesto	$\Delta G_f (427^\circ\text{C})$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{reacción}} (427^\circ\text{C})$ (kJ/mol)
CaSO_3	-960,8	-653,8
CaSO_4	-1167,1	-860,1
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-485,3	-640,8

Por lo tanto, desde un punto de vista termodinámico, parece justificada la mayor tendencia hacia la formación de sulfito y sulfato cálcico respecto al nitrato cálcico.

Para analizar la influencia de la temperatura sobre la capacidad de retención de SO_2 de estos pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se han llevado a cabo reacciones isoterma a diferentes temperaturas comprendidas entre 250 y 650°C , similares a la previamente discutida. Es importante recordar, tal y como se ha comentado en la Introducción de este capítulo, que en el estudio del efecto de la temperatura sobre la reducción de NO_x con pellets de carbón, presentado en el quinto capítulo de esta memoria, se demostró que el intervalo de temperaturas óptimo para llevar a cabo la reducción de NO_x con la muestra A3-16,8-AH-700 está dentro del seleccionado para realizar este nuevo estudio de la eliminación de SO_2 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En el quinto capítulo se demostró que la muestra A3-16,8-AH-700 presenta una “ventana de reactividad” entre 325°C y 475°C , determinada a partir de ensayos de RTP con una mezcla gaseosa compuesta de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, en la que hay reducción de NO_x sin que se produzca consumo apreciable de O_2 .

En la Figura 9.3 se muestra el caudal molar de SO_2 durante los ensayos de retención con pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes temperaturas así como el nivel de referencia:

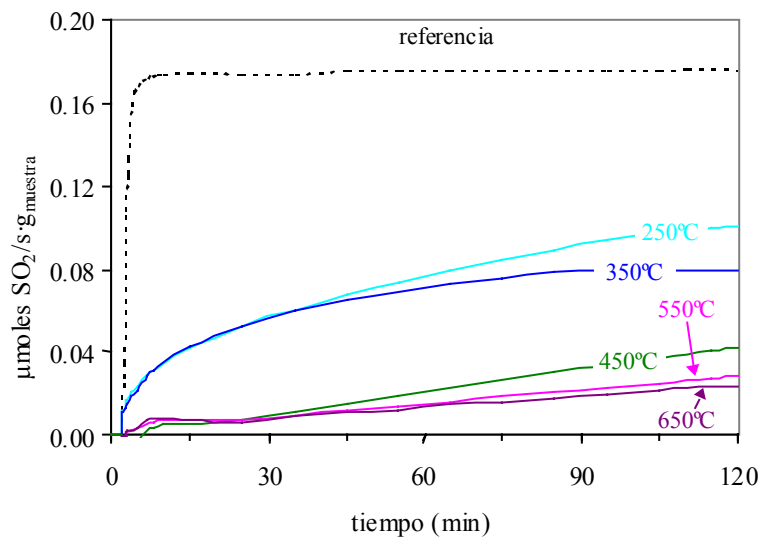


Figura 9.3. Caudal molar de SO_2 durante las $\text{RI}_{2\text{h}}$ a diferentes temperaturas de reacción empleando la mezcla gaseosa $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$.

A cualquier temperatura se observa retención de SO_2 , siendo en todos los casos, como resulta razonable, más importante al comienzo de los ensayos, disminuyendo progresivamente con el tiempo debido a la progresiva saturación del sorbente. Para todas las temperaturas estudiadas, los pellets conservan parte de su capacidad de retención tras las dos horas de experimento.

Tal y como es de esperar en cualquier proceso de quimisorción, la capacidad de retención de SO_2 aumenta con la temperatura. Esta tendencia podría ser debida a que la retención de SO_2 comienza en la zona más externa de las partículas de sorbente que componen los pellets, lo que crea una película de producto que dificulta el acceso del gas al interior de las mismas [9]. Este acceso se ve favorecido con el aumento de la temperatura, permitiendo la retención sobre átomos de calcio cada vez más internos.

Resulta significativa la notable disminución del caudal molar de SO_2 entre 350 y 450°C, cuantitativamente mayor a la observada entre cualquier otro par de temperaturas consecutivas. Tal y como se aprecia en la Figura, a 250 y 350°C, el caudal molar de SO_2 es equivalente durante gran parte del experimento, sólo apreciándose una cierta actividad algo mayor a 350°C transcurrido un cierto tiempo. Un fenómeno parecido se observa en los ensayos llevados a cabo a 450, 550 y 650°C. Este salto cuantitativo entre 350 y 450°C debe ser atribuido a la naturaleza de la especie activa a cada temperatura. Tal y como se demuestra a continuación, el Ca(OH)_2 se descompone generando el correspondiente óxido a partir de 350°C aproximadamente, especie que presenta una capacidad de retención de SO_2 mayor que su precursor. Esta descomposición se observa claramente en la Figura 9.4, en la que se presenta la pérdida de masa y la evolución de CO_2 y H_2O durante un tratamiento térmico en N_2 realizado al Ca(OH)_2 empleado en la preparación de los pellets.

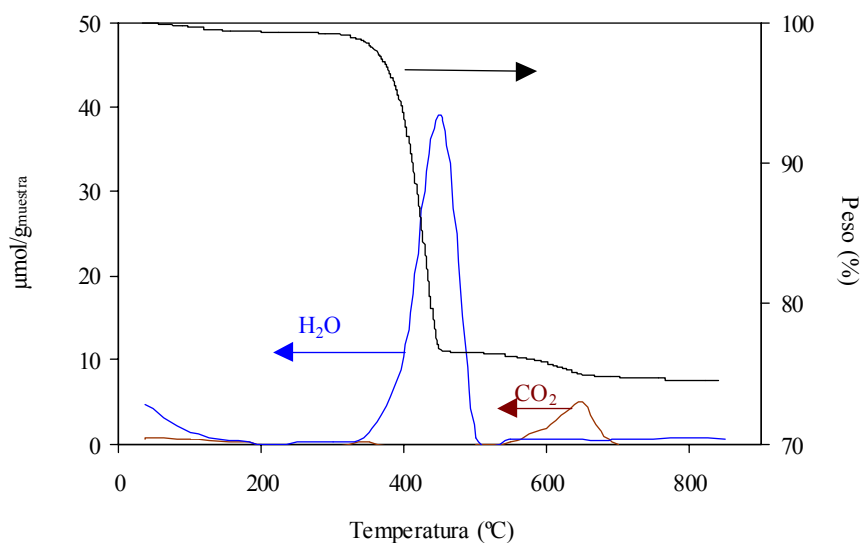


Figura 9.4. Tg-MS durante un tratamiento térmico (25-900°C en N₂) del Ca(OH)₂ empleado en la preparación de los pellets.

La importante pérdida de masa en torno a 425°C es debida a la eliminación de agua como consecuencia de la descomposición del hidróxido. La pequeña pérdida a temperaturas mayores, coincidente con una cierta evolución de CO₂, pone en evidencia que el hidróxido ha sufrido una pequeña carbonatación durante su almacenaje o manipulación, lo que no resulta extraño dada la conocida tendencia a la carbonatación de este tipo de compuestos [23].

Según los resultados de este estudio, por lo tanto, la retención de SO₂ con pellets de Ca(OH)₂ es más efectiva a temperaturas superiores a la de descomposición del Ca(OH)₂ (entre 350°C y 450°C). Sin embargo, un aumento de la temperatura por encima de este valor (de 450°C a 550 y 650°C) sólo produce un aumento moderado de la retención, como reflejan los valores numéricos extraídos de la Figura 9.3 y recogidos en la Tabla 9.2. En dicha tabla se incluyen las cantidades totales de SO₂ y NO_x eliminadas

de la corriente gaseosa durante las $\text{RI}_{2\text{h}}$ (en $\text{mg} / \text{g Ca(OH)}_2$) y la conversión molar de calcio (X), expresada en moles de SO_2 retenidos por cada mol de calcio. Considerando una estequiometría Ca:S de 1:1, este último parámetro podrá tomar valores entre 0 y 1, y será representativo de la fracción másica de calcio que ha quimisorbido SO_2 , es decir, del aprovechamiento del sorbente.

Tabla 9.2. Cantidades totales de SO_2 y NO_x eliminadas de la corriente gaseosa ($\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$) y conversión molar (X) durante las $\text{RI}_{2\text{h}}$.

Temperatura (°C)	($\text{mg SO}_2/\text{g Ca(OH)}_2$) _{2h}	$X_{2\text{h}}$ (moles $\text{SO}_2/\text{mol Ca(OH)}_2$)	$\text{mg NO}_x/\text{gCa(OH)}_2$
250	46,0	0,05	2,5
350	49,2	0,06	3,8
450	70,4	0,08	3,0
550	72,6	0,08	3,3
650	73,3	0,08	2,8

Las cantidades de SO_2 eliminadas de la corriente gaseosa durante las dos horas, expresadas en $\text{mgSO}_2/\text{gCa(OH)}_2$, sufren un claro aumento entre 350 y 450°C, en concordancia con la mencionada descomposición del Ca(OH)_2 . Esto repercute en un mejor aprovechamiento del sorbente ($X_{2\text{h}}$), tal y como se observa al estimar dicho parámetro. Este aprovechamiento, sin embargo, es bajo en todos los casos, e indica que durante los ensayos se ha quimisorbido SO_2 en un 5-8% del Ca(OH)_2 empleado. A modo comparativo, M.J.Muñoz y col. [9] alcanzan una relación molar SO_2/CaO (empleando CaCO_3 como precursor y llevando a cabo la retención a 900°C) de 0,21 tras dos horas y de 0,60 prolongando el tiempo a 20 horas. Hay que tener en cuenta que, en los datos

presentados en la Tabla 9.2, al tomar un tiempo arbitrario de dos horas para llevar a cabo los ensayos, al final de los mismos aún queda parte del sorbente susceptible de reaccionar que no lo ha hecho, de ahí las bajas conversiones molares.

En referencia a las pequeñas cantidades de NO_x eliminadas de la corriente gaseosa, el valor de éstas oscila entre 2,5 y 3,8 $\text{mgNO}_x/\text{gCa(OH)}_2$, muy inferiores en todos los casos a las de SO_2 . Es importante resaltar que, a cualquiera de las temperaturas estudiadas, la eliminación de NO_x sólo ocurre durante los primeros minutos de reacción, tal y como se observa en la Figura 9.2 correspondiente al ensayo realizado a 450°C y discutido a modo de ejemplo.

Llegado este punto, hay que recordar que la muestra A3-16,8-AH-700 mostró un límite superior de temperatura a 450°C , para llevar a cabo la reducción de NO_x . Superado este umbral, la reducción de NO_x transcurre en régimen no isoterma y el consumo de carbón se produce principalmente por combustión con O_2 . Según lo expuesto hasta ahora, parece que la temperatura óptima para llevar a cabo la eliminación simultánea de SO_2 y NO_x empleando pellets de Ca(OH)_2 y pellets de potasio/carbón respectivamente está en torno a 450°C .

Para que dicha eliminación conjunta sea factible, sin embargo, sería deseable alcanzar niveles de reducción de SO_2 próximos al 100% con los pellets de Ca(OH)_2 , evitando así el envenenamiento del catalizador de potasio por quimisorción de SO_2 sobre los sitios activos del mismo. En los ensayos de dos horas mostrados hasta el momento, desafortunadamente, estos niveles sólo se alcanzan durante unos pocos minutos al comienzo de algunos de los experimentos.

3.1.2. Efecto de la masa de muestra.

Para tratar de prolongar el tiempo durante el cual es posible mantener un nivel de reducción de SO_2 del 100%, se han realizado nuevos ensayos en condiciones isoterma a 450°C , empleando diferentes masas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La duración de estos ensayos ha sido variable (entre 2 y 35 horas aproximadamente), prolongándose durante todo el tiempo que se ha mantenido una reducción de SO_2 del 100%.

En la siguiente tabla se resumen los resultados de estos ensayos, incluyéndose el tiempo que se ha conseguido mantener la reducción del 100% de SO_2 en cada caso ($t_{100-\text{SO}_2}$), la cantidad de SO_2 retenida durante ese periodo de tiempo ($(\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2})_{100}$) y la conversión molar del óxido de calcio (X_{100}), estimado a partir de la cantidad de SO_2 retenida hasta ese momento. Es importante resaltar que estos parámetros están relacionados con conversiones del 100%, dado que se precisa una corriente completamente desulfurada. También se han determinado las pequeñas cantidades de NO_x totales eliminadas de la corriente gaseosa en estos experimentos.

Tabla 9.3. $t_{100-\text{SO}_2}$, $(\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2})_{100}$, X_{100} y cantidades totales de NO_x eliminadas de la corriente gaseosa ($\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$) durante las RI a 450°C con diferentes masas de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

masa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g)	$t_{100-\text{SO}_2}$ (horas)	$(\text{mg}_{\text{SO}_2}/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2})_{100}$	X_{100} (moles $\text{SO}_2/\text{mol CaO}$)	$\text{mg NO}_x/\text{g}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$
1	0,1	2,9	<0,01	3,0
2	0,9	17,3	0,02	3,2
3	3,4	51,9	0,06	2,9
4	7,1	77,8	0,09	3,1
10	34,6	147,0	0,17	3,0

Estos resultados ponen de manifiesto que al aumentar la masa de muestra aumenta el tiempo durante el que se mantiene la eliminación completa del SO_2 , ascendiendo desde unos pocos minutos con la mínima masa estudiada hasta un máximo de 34,6 horas aproximadamente al emplear 10 gramos de pellets, lo que resulta sumamente interesante según los objetivos de este estudio.

Es importante resaltar que el parámetro $t_{100-\text{SO}_2}$ no aumenta proporcionalmente con la masa de muestra, sino que su incremento es superior al de dicha masa. Esto está en concordancia con el aumento la cantidad de SO_2 retenida expresada como $(\text{mgSO}_2/\text{gCa}(\text{OH})_2)_{100}$ así como de la conversión molar del CaO (X_{100}) con el aumento de la masa. Esto no sería esperable si los ensayos se hubiesen prolongado durante el tiempo necesario para saturar completamente los sorbetes.

En referencia a los óxidos de nitrógeno, las cantidades eliminadas de la corriente gaseosa, expresadas por unidad de masa de pellets, son aproximadamente constantes y muy pequeñas, del orden de $\sim 3 \text{ mgNO}_x/\text{gCa}(\text{OH})_2$. Es importante resaltar que en estos ensayos la eliminación de NO_x también ocurre exclusivamente al comienzo de los experimentos, no prolongándose en ningún caso más de una hora.

A modo de resumen se puede concluir que, aumentando la masa de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es posible prolongar el tiempo durante el que se mantiene una eliminación del 100% del SO_2 presente en una corriente con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$, lo que hace pensar que es factible la desulfuración de la corriente gaseosa previamente a la reducción de los óxidos de nitrógeno con un segundo lecho de pellets de potasio/carbón.

3.2. Eliminación conjunta de SO_2 y NO_x empleando un doble lecho constituido por pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y pellets de potasio/carbón.

Para analizar la posibilidad de operación de ambos lechos simultáneamente, se han llevado a cabo varios experimentos a 450°C empleando la mezcla gaseosa con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$. En todos los ensayos se ha utilizado una cantidad fija de un gramo de pellets de potasio/carbón (A3-16,8-AH-700), mientras que se han ensayado tres masas de pellets de hidróxido potásico: 1, 3 y 10 gramos respectivamente. Tal y como se ha expuesto en la sección experimental, los gases reactivos entran en el reactor por su parte superior, por lo que el lecho de pellets de hidróxido se ha ubicado sobre el de carbón, eliminándose en primera instancia el dióxido de azufre con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y a continuación los óxidos de nitrógeno con carbón.

En la Figura 9.5 se muestran las curvas correspondientes a la eliminación de SO_2 y NO_x de la corriente gaseosa en cada uno de los tres ensayos, expresadas en porcentaje respecto a la concentración que tiene cada gas en la mezcla de gases reactiva. También se ha incluido la temperatura durante los experimentos, observándose que todos ellos transcurren en condiciones isoterma.

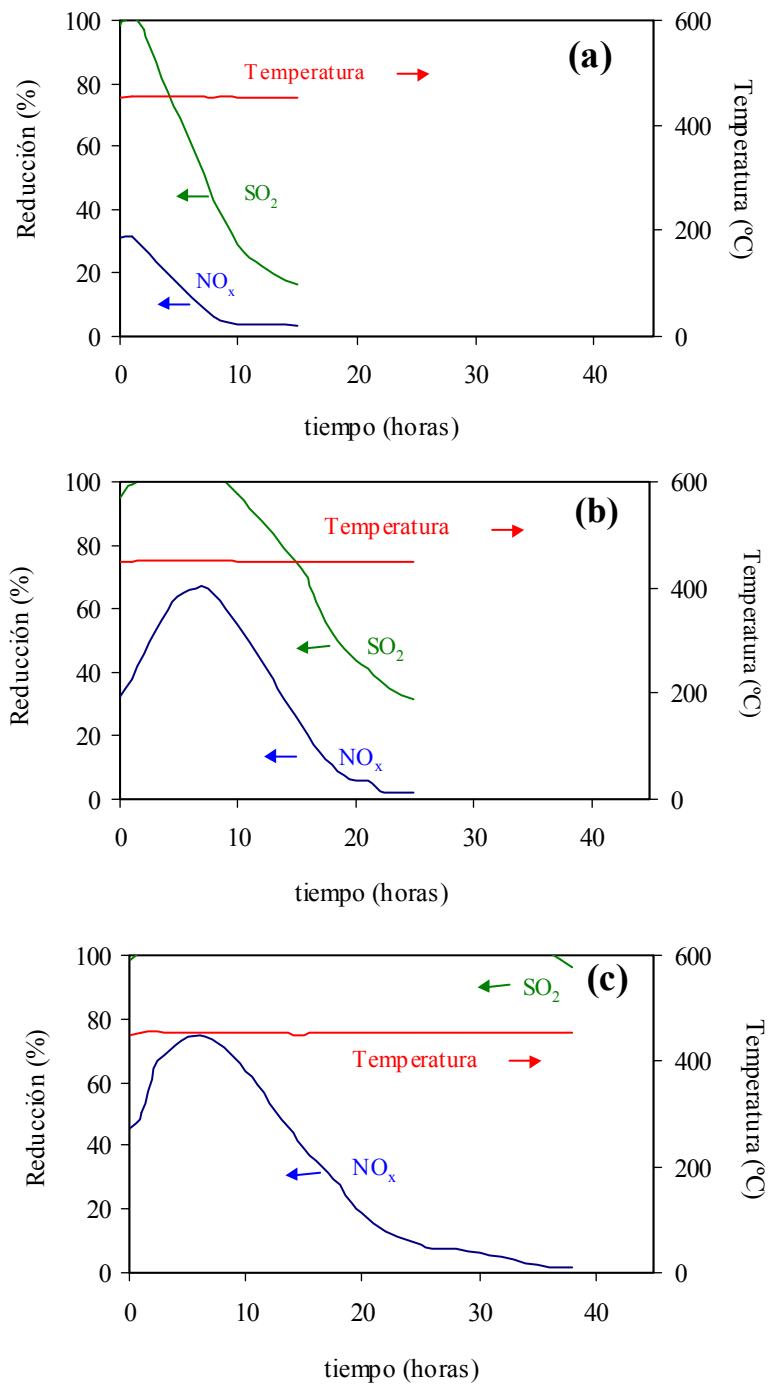


Figura 9.5. Reducción de SO₂ y NO_x durante los ensayos de eliminación conjunta de ambos contaminantes. (a) 1g Ca(OH)₂ + 1 g A3-16,8-AH-700, (b) 3g Ca(OH)₂ + 1 g A3-16,8-AH-700 y (c) 10g Ca(OH)₂ + 1 g A3-16,8-AH-700

Los perfiles mostrados en la Figura ponen de manifiesto ciertas similitudes en el comportamiento del doble lecho en los tres ensayos que hay que resaltar. En los tres casos se aprecia que hay un tiempo inicial más o menos prolongado en el que se elimina todo el SO_2 de la corriente gaseosa. Durante ese tiempo, en los tres experimentos se alcanza un máximo de reducción de NO_x , muy diferente según la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleada.

Al analizar detenidamente las curvas correspondientes a la eliminación de SO_2 se observa, tal y como era de esperar, que al aumentar la masa de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se incrementa el tiempo en el que se mantiene el 100% de reducción de este contaminante, en concordancia con los resultados previamente discutidos. Sin embargo, comparando, por ejemplo, el $t_{100\text{-SO}_2}$ correspondiente al ensayo realizado con 3 g de hidróxido exclusivamente (3,4 horas, incluido en la Tabla 9.3) con el perfil de SO_2 mostrado en la Figura 9.5b, se observa que la reducción del 100% de SO_2 se mantiene un periodo más largo de tiempo en el ensayo llevado a cabo con el doble lecho (9,3 horas). Esto pone de manifiesto una clara contribución de los pellets de carbón mineral y potasio a la eliminación de SO_2 en este ensayo o, visto de otro modo, evidencia que, una vez superada la capacidad de los pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de eliminar todo el SO_2 de la corriente gaseosa, esta especie comienza a envenenar el catalizador de potasio del lecho inferior por formación de K_2SO_4 , especie de gran estabilidad, tal y como se evidenció en el Capítulo 8.

Al analizar la reducción de NO_x se observa un comportamiento dispar entre la Figura 9.5a y las Figuras 9.5b y c. En los ensayos realizados con 3 y 10 g de hidróxido cálcico respectivamente, se observa un aumento inicial de la reducción de NO_x que alcanza un valor máximo al cabo de un cierto tiempo, en concordancia con el comportamiento de los pellets A3-16,8-AH-700 en mezclas gaseosas que no contienen SO_2 ($\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$) [16,17]. Este valor máximo es superior en el ensayo realizado con 10

gramos de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En la Figura 9.5a, sin embargo, se alcanza una reducción de NO_x máxima al comienzo del experimento que disminuye progresivamente hasta detenerse la reducción.

Estos perfiles de reducción de NO_x se pueden explicar teniendo en cuenta el mencionado envenenamiento del catalizador de potasio una vez superado el tiempo que los pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son capaces de mantener el 100% de reducción de SO_2 . Al emplear 1 gramo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 9.5a), el $t_{100}\text{-SO}_2$ es inferior a una hora, por lo que el envenenamiento del catalizador de potasio y la consecuente disminución de la reducción de NO_x se produce al poco tiempo de haber comenzado el experimento. Al emplear 3 y 10 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figuras 9.5b y c respectivamente) se prolonga el $t_{100}\text{-SO}_2$ respecto al ensayo realizado con 1g, lo que permite que los pellets de A3-16,8-AH-700 lleven a cabo la reducción de NO_x durante más tiempo sin que el potasio sufra “envenenamiento”. Al emplear 3 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sin embargo, el $t_{100}\text{-SO}_2$ es de tan solo 3,4 horas, por lo que transcurrido este tiempo comienza a desactivarse el catalizador de potasio. Esto explica que el máximo de reducción de NO_x y el tiempo que dura la reducción de estos gases en este experimento sean inferiores a los del ensayo realizado con 10 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 9.5c).

Todos estos comentarios se ven reflejados en los resultados incluidos en la Tabla 9.4. En esta tabla se resumen las cantidades totales de NO_x eliminadas de la corriente gaseosa durante los tres experimentos, así como el porcentaje de quemado que sufren los pellets A3-16,8-AH-700, estimado a partir del CO_2 emitido durante los ensayos. Es importante destacar que en ningún caso se observan emisiones apreciables de CO. En la Tabla 9.3 también se ha incluido la cantidad de NO_x total reducida y el porcentaje de quemado de los pellets de carbón mineral y potasio en un ensayo equivalente a los realizados con el doble lecho pero llevado a cabo con 1 g de pellets A3-16,8-AH-700

exclusivamente (prescindiendo del lecho superior de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) y una mezcla gaseosa que no contiene SO_2 (sólo constituida por $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$). A este ensayo se le ha denominado “referencia” en la Tabla 9.4.

Tabla 9.4. Cantidades totales de NO_x eliminadas de la corriente gaseosa y grado de quemado de los pellets de carbón mineral durante los ensayos de eliminación conjunta de SO_2 y NO_x mediante el doble lecho de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y A3-16,8-AH-700.

Composición del doble lecho	mg $\text{NO}_x/\text{g}_{\text{A3-16,8-AH-700}}$	% Quemado
1g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1g A3-16,8-AH-700	0,2	33,0
3g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1g A3-16,8-AH-700	0,9	63,7
10g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1g A3-16,8-AH-700	1,4	73,5
1g A3-16,8-AH-700 (<i>Referencia</i>)*	1,4	74,6

**Referencia* hace alusión a un ensayo llevado a cabo en similares condiciones que el resto pero con la muestra A3-16,8-AH-700 exclusivamente y con una corriente gaseosa sin SO_2 (0,2% NO_x +5% O_2 en N_2)

Tal y como se observa en la Tabla, las cantidades de NO_x reducidas aumentan al incrementar la masa de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debido a que la desulfuración completa de la corriente gaseosa se prolonga durante más tiempo. En los ensayos realizados con 1 y 3 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, las cantidades reducidas son inferiores a la de referencia, alcanzándose sólo este valor límite de 1,4 mg $\text{NO}_x/\text{g}_{\text{A3-16,8-AH-700}}$ en el caso de emplear 10 gramos de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esto resulta coherente con los grados de quemado estimados para los pellets de carbón. En los ensayos realizados con 1 y 3 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el carbón sólo sufre un quemado parcial, quedando parte del mismo sin consumir debido a que el envenenamiento del catalizador detiene el proceso de gasificación antes de que éste se produzca completamente, como se explicó con detalle en

el Capítulo 8. Sólo en el ensayo realizado con 10 g de Ca(OH)_2 se consigue un grado de quemado similar al de referencia y razonablemente coherente con el porcentaje de cenizas de estos pellets (31,8%).

Estos resultados permiten concluir que es posible llevar a cabo la eliminación conjunta de SO_2 y NO_x mediante un doble lecho de pellets de Ca(OH)_2 y potasio/carbón, siempre que se emplee una cantidad de hidróxido cálcico suficiente para evitar el envenenamiento del catalizador del lecho de pellets de carbón durante el tiempo de vida útil de dichos pellets. Si se emplea la cantidad suficiente de Ca(OH)_2 como para desulfurar completamente la corriente, el comportamiento del lecho de potasio/carbón es similar al observado cuando no hay SO_2 en la corriente y el lecho de carbón es único.

4.- CONCLUSIONES.

Las conclusiones que se pueden extraer de este estudio son:

- (i) La temperatura más adecuada para llevar a cabo la retención de SO_2 con pellets de Ca(OH)_2 está en torno a 450°C , debido a que a las temperaturas inferiores estudiadas no se produce la deshidratación completa del precursor del CaO (Ca(OH)_2) y a que un aumento por encima de dicha temperatura no supone una mejora sustancial de la retención. Esta temperatura, además, está dentro del intervalo de temperaturas útil (ventana de reactividad) para la reducción de NO_x con la muestra A3-16,8-AH-700 y ambas, a su vez, dentro del intervalo de aplicabilidad en una central térmica ($350\text{-}450^\circ\text{C}$).
- (ii) Es posible mantener una reducción del 100% del SO_2 de una corriente gaseosa con $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$ a 450°C durante tiempos prolongados utilizando elevadas

masas de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 10 g en las condiciones experimentales de este estudio (para 620 ml/min de gas reactivo).

- (iii) Es factible llevar a cabo la eliminación conjunta de SO_2 y NO_x mediante un doble lecho de pellets de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y pellets de potasio/carbón (A3-16,8-AH-700) operando a 450°C . Empleando una relación $\text{masa}_{\text{pellets Ca}(\text{OH})_2} / \text{masa}_{\text{pellets carbón}}$ de 10:1 es posible, en las condiciones experimentales de este estudio, obtener una eficiencia del carbón hacia la reducción de NO_x equivalente a la que se consigue en una corriente libre de SO_2 .
- (iv) El sistema de doble lecho diseñado y estudiado en la presente memoria de tesis abre nuevas vías, tecnológicamente interesantes, para la eliminación conjunta de SO_2 y NO_x . Esta estrategia se encuentra en línea con las políticas medioambientales europeas, cuyo reto principal consiste en el desarrollo de sistemas eficientes en la eliminación de multicontaminantes.

5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1261 (1993).
- [2] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1363 (1993).
- [3] A. Kohl y R. Nielsen. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company. Texas (1997).
- [4] J.L. Venon *Pollution control for industrial coal-fired boilers*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [5] A. Hjalmarsson. *NO_x control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [6] H. Xu, L.D. Smoot y S.C. Hill. *Energy Fuels* **12**, 1278 (1998).
- [7] H. Xu, L.D. Smoot y S.C. Hill. *Energy Fuels* **13**, 411 (1999).
- [8] M.J. Muñoz Guillena, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Surf. Sci.* **81**, 409 (1994).
- [9] M.J. Muñoz Guillena, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Surf. Sci.* **81**, 417 (1994).
- [10] M.J. Muñoz Guillena, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Surf. Sci.* **89**, 197 (1995).
- [11] M.J. Muñoz Guillena, M.C. Macías Pérez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **76**, 527 (1997).
- [12] M.C. Macías Pérez, C. Salinas Martínez de Lecea, M.J. Muñoz Guillena y A. Linares Solano. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **41**, 422 (1997).
- [13] M.J. Muñoz Guillena. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (1993).
- [14] M.C. Macías Pérez. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (1997).
- [15] A. Bueno López. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Alicante (2000).
- [16] Capítulo quinto de esta memoria.

- [17] A. Bueno López, A. García García, J.A. Caballero Suárez y A. Linares-Solano. "Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the NO_x reduction process by potassium-containing coal pellets". *Fuel*. En prensa (2002).
- [18] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995).
- [19] J. García Marínez, A. Bueno López, A. García García y A. Linares Solano. *Fuel* **81**, 305 (2002).
- [20] D.R. Lide (ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Boca Ratón (1993).
- [21] J.Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances* Vol 1. Wheingein. Alemania (1995).
- [22] J.Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances* Vol 2. Wheingein. Alemania (1995).
- [23] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm y A.F. Trotman-Dickenson (Ed.). *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol.1. Pergamon Press. Oxford (1973).