

CAPÍTULO 10

CONCLUSIONES GENERALES.

El trabajo experimental presentado en esta Memoria de Tesis está incluido dentro de la línea de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante dedicada a la eliminación de contaminantes atmosféricos. Uno de los temas a los que se le ha prestado especial atención es a la reducción de óxidos de nitrógeno con materiales carbonosos, a cuyo estudio se dedica la presente memoria. Este interés viene motivado por la inquietud existente a nivel mundial hacia el desarrollo de procesos de eliminación de estos contaminantes en fuentes antropogénicas estacionarias, buscando alternativas a los sistemas empleados mayoritariamente hoy en día basados en el uso de amoníaco. De igual modo, la eliminación de SO_2 en corrientes gaseosas también ha sido fruto de diversos trabajos de investigación llevados a cabo en este departamento, habiéndose aprovechado esta experiencia para comenzar a estudiar en esta memoria de Tesis un novedoso sistema de eliminación conjunta de NO_x y SO_2 .

Los avances realizados en los últimos años en el estudio del proceso de reducción de NO_x con materiales carbonosos, tanto por este grupo de investigación como por otros con inquietudes similares, han permitido conocer aspectos muy relevantes de la reacción NO -carbón y NO_x -carbón tanto no catalizadas como catalizadas. Sin embargo, para que la reducción de NO_x con materiales carbonosos sea aplicable a situaciones reales, es necesario no sólo un conocimiento fundamental de estas reacciones, sino también el desarrollo de materiales adecuados para ser utilizados en dichas situaciones reales. Con este fin, hace nueve años se comenzó a investigar en este laboratorio en el desarrollo de briquetas y pellets de potasio y carbón mineral (como materia prima carbonosa), para la eliminación de óxidos de nitrógeno, obteniendo resultados prometedores. Esta memoria de Tesis continua con el estudio de la preparación y aplicabilidad de este tipo de materiales.

Los principales avances hechos en el estudio presentado en esta memoria están relacionados, por lo tanto, no sólo con el conocimiento fundamental de aspectos

relacionados con la reacción NO_x -carbón, sino también con la obtención de información de utilidad para el posible escalado y aplicación del proceso en corrientes gaseosas reales.

En concreto, las conclusiones más relevantes a las que se ha llegado en esta investigación se pueden resumir del siguiente modo:

- Es posible llevar a cabo la reducción de NO_x en corrientes gaseosas ricas en oxígeno empleando briquetas y pellets de potasio/carbón conformadas con ácido húmico, aglomerante que contiene intrínsecamente el catalizador, así como con briquetas de potasio/carbón conformadas con resina de fenol formaldehído, aglomerante de carbón de uso habitual. El estudio de diversas variables de preparación de estos materiales ha puesto de manifiesto que su reactividad se ve condicionada por el porcentaje de catalizador (estudiado entre 0 y 21% en peso), por la temperatura de pirólisis (estudiada a 500 y 700°C) y por la naturaleza del aglomerante, siendo la cantidad de catalizador la variable más determinante de las tres mencionadas.
- Las muestras pirolizadas a 700 °C son más selectivas y reducen mayores cantidades de NO_x que las pirolizadas a 500°C. Igualmente, las muestras conformadas con ácido húmico son más selectivas y reducen mayores cantidades de NO_x que las conformadas con resina de fenol formaldehído.
- En general, se ha observado que el empleo de aglomerantes disminuye la reactividad de los materiales conformados respecto a muestras potasio/carbón elaboradas en las mismas condiciones pero en ausencia de aglomerante. Esto se aprecia en unas cinéticas de reacción más lentas, aunque desde un punto de vista global, las cantidades de NO_x reducidas y la selectividad media en RI_{d} son comparables, siempre que se empleen cantidades similares de catalizador. Esta menor reactividad de las muestras conformadas parece estar relacionada con la menor cantidad de grupos oxigenados (ocupación previa de oxígeno) presente en dichas muestras

respecto a las que no contienen aglomerante, cantidades cuantificadas mediante DTP hasta 870°C.

- El estudio de la temperatura de reacción mediante RTP empleando pellets potasio/carbón (16,8% en peso de potasio) conformados con ácido húmico y una mezcla gaseosa $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ en concentraciones similares a las de una corriente real, ha puesto de manifiesto la existencia de una *ventana de reactividad* entre 325 y 475°C en la que se produce reducción de NO_x sin observarse consumo apreciable de O_2 . En este intervalo también existe una selectividad casi total hacia la formación de CO_2 respecto a CO . Dicha selectividad hacia el consumo de NO_x frente a la combustión con O_2 y hacia la formación de CO_2 frente a CO , corroborada con otros experimentos como $\text{RI}_{2\text{h}}$ y RI_{id} , son atribuibles a la acción del potasio, pues no se observa en carbonizados sin catalizador.
- El aumento del porcentaje de potasio incorporado a los pellets (estudiado entre 7,9 % y 21,0 % en peso) tiene un efecto beneficioso puesto de manifiesto por: (i) el aumento de la capacidad del carbón de reducir mayores cantidades de NO_x , debido al incremento de la selectividad y (ii) aumento del máximo nivel de reducción de NO_x alcanzado en RI_{id} . Sin embargo, las máximas cantidades de NO_x reducidas por gramo de muestra se alcanzan con un porcentaje óptimo del 16,8 % en peso de potasio ($2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ a 350°C).
- El aumento de la temperatura incrementa la reactividad de los pellets, lo que se pone de manifiesto por un nivel de reducción de NO_x superior y por cinéticas de reacción más rápidas. Sin embargo, dicho aumento disminuye la selectividad y, por lo tanto, las cantidades totales de NO_x reducidas en RI_{id} . Este efecto de la temperatura es menos acusado al ir aumentando el porcentaje de potasio en los pellets. Cada

muestra, en función del potasio que contiene, presenta una temperatura máxima superada la cual la gasificación transcurre en condiciones no isotermas debido a la exotermicidad de la reacción de combustión con O_2 . Para la muestra con el 16,8% de potasio, dicha temperatura máxima es de $450^\circ C$ aproximadamente, en las condiciones experimentales de este estudio.

- La relación masa/flujo, relacionada con el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra, es una variable decisiva que se puede optimizar para conseguir niveles de reducción de NO_x próximos al 100% en corrientes gaseosas ricas en oxígeno (5%) y con presiones parciales de NO_x equivalentes a las de corrientes reales (180-2000 ppm). La ventaja de aumentar este parámetro para conseguir mayores reducciones de NO_x respecto a modificar otras variables, como el incremento de la temperatura o el empleo de muestras con menos potasio y, por lo tanto, más reactivas, es que la selectividad no se ve significativamente afectada.
- En las condiciones experimentales del estudio, la reacción NO_x -carbón catalizada por potasio es de primer orden respecto a la presión parcial de NO_x , en concordancia con lo publicado por otros autores, y la constante de velocidad (a $450^\circ C$) de $1,15 s^{-1}$.
- La reacción NO_x -carbón catalizada por potasio, en las condiciones experimentales estudiadas, se puede explicar mediante un mecanismo de cuatro etapas, en el que juegan un papel decisivo los sitios activos C_f y los grupos oxigenados $C(O)$ del carbón. Este mecanismo ha sido verificado simulando las curvas de reducción de NO_x y de consumo de muestra monitorizadas en RI_d a $350^\circ C$ en mezclas $NO_x/O_2/N_2$, realizadas con pellets con distintos porcentajes de potasio. Los resultados de la simulación han puesto de manifiesto que el aumento del porcentaje de catalizador aumenta la constante de velocidad de una de las etapas del mecanismo en la que los óxidos de nitrógeno son quimisorbidos. El catalizador no afecta notablemente, sin

embargo, a la etapa de quimisorción de O_2 . La simulación de la población de sitios activos C_p muy pequeña en todo momento, y de $C(O)$, mucho mayor siempre a la de C_p pone de manifiesto que la etapa limitante de la velocidad es la descomposición de los grupos $C(O)$.

- Es posible llevar a cabo la reducción de NO_x con pellets de potasio/carbón en mezclas gaseosas multicomponentes con NO_x , O_2 , CO_2 y H_2O . La presencia de vapor de agua aumenta la reactividad de los pellets, debido a que contribuye a la gasificación del carbón con la consecuente creación de nuevos sitios activos. La selectividad hacia el consumo de NO_x y la cantidad total de NO_x reducida en RI_{td} , sin embargo, disminuyen. La presencia de dióxido de carbono disminuye la reactividad debido a la carbonatación y desactivación parcial del catalizador, disminuyendo la selectividad y la cantidad total de NO_x reducida en RI_{td} . Cuando coexisten CO_2 y vapor de agua en la mezcla gaseosa, la selectividad y la reducción de NO_x disminuyen respecto a mezclas gaseosas con sólo uno de estos componentes, aunque el comportamiento sigue siendo mejor que el del pirolizado sin catalizador.
- El dióxido de azufre anula completamente la actividad de los pellets hacia la reducción de NO_x , debido al envenenamiento del catalizador, fenómeno asociado a la quimisorción irreversible de este compuesto con formación de sulfato potásico y, en determinados casos, otras especies de azufre y potasio como $K_2S_2O_3$ y/o $K_2S_2O_7$. Debido a este efecto inhibitor del SO_2 , los pellets sólo pueden ser empleados para reducir NO_x en corrientes gaseosas que no contienen SO_2 o que han sido previamente desulfuradas.
- A partir del estudio de la reducción de NO_x en presencia de otros gases (CO_2 y SO_2) se ha podido obtener cierta información acerca del mecanismo de

actuación/desactivación del catalizador. Principalmente, se ha comprobado que las posiciones del catalizador susceptibles de quimisorber irreversiblemente SO_2 , están directamente relacionadas con los sitios activos catalíticamente hacia NO_x .

- Es factible llevar a cabo la eliminación conjunta de SO_2 y NO_x mediante un doble lecho de pellets de Ca(OH)_2 y pellets de potasio/carbón operando a 450°C . Empleando una relación $\text{masa}_{\text{pellets Ca(OH)}_2} / \text{masa}_{\text{pellets carbón}}$ apropiada es posible obtener una eficiencia del carbón hacia la reducción de NO_x similar a la que se consigue en una corriente libre de SO_2 . El sistema de doble lecho diseñado y estudiado en la presente memoria de Tesis abre nuevas vías, tecnológicamente interesantes, para la eliminación conjunta de SO_2 y NO_x .