

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL.

1.- INTRODUCCIÓN.

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

Mientras se produce este cambio, sin embargo, la obtención de energía a partir de combustibles fósiles como el carbón o compuestos derivados del petróleo resulta inevitable. Es necesario, por lo tanto, desarrollar nuevas tecnologías que permitan su utilización de manera efectiva y limpia [8], minimizando en lo posible el impacto ambiental de las emisiones gaseosas derivadas de su utilización. Entre ellas, los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂, genéricamente NO_x, son algunos de los compuestos más preocupantes dada su directa relación con la lluvia ácida [9,10], con la destrucción de la capa de ozono [11] y con la formación de ozono troposférico [12]. Además de estos dos compuestos, hay otras especies emitidas como consecuencia de la utilización de combustibles fósiles que también tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente como, por ejemplo, el SO₂, los compuestos orgánicos volátiles, las pequeñas partículas carbonosas que quedan en suspensión tras la combustión, el N₂O o el CO₂ entre otros.

1.1. Fuentes de formación y emisión de NO_x.

Los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera, además de producirse como consecuencia de determinadas actividades humanas, también pueden tener un origen natural. Aunque las emisiones de origen antropogénico son cuantitativamente comparables a las emisiones naturales, su impacto sobre el medio ambiente es mayor debido a que se producen en zonas muy concretas del planeta. Esto da lugar a concentraciones locales elevadas de NO_x, así como del resto de contaminantes mencionados, con los consecuentes perjuicios para la salud humana y el medio ambiente. La mayor parte de los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera (entre 75 y 93% según W.S. James y col.[9]) son generados en Norteamérica y en Europa.

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

Los óxidos de nitrógeno emitidos como consecuencia de la actividad humana pueden proceder de dos tipos de fuentes: móviles y estacionarias. Las fuentes móviles incluyen los vehículos a motor que utilizan combustibles para su funcionamiento y las estacionarias son principalmente las instalaciones de obtención de energía a partir de materiales de origen fósil. Hay estimaciones que indican que las cantidades de NO_x generadas por ambos tipos de fuentes son equivalentes (55% en fuentes estacionarias frente a 45% en fuentes móviles [12]).

La formación de los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂, durante los procesos de combustión puede producirse por varias vías [10,12,13]:

- *NO_x térmico*. Los óxidos de nitrógeno se forman a partir del nitrógeno del aire, al reaccionar con el oxígeno atómico presente debido a las elevadas temperaturas alcanzadas durante la combustión. La formación de NO_x por esta

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

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

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



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

1.2. Problemas derivados de la emisión de NO_x a la atmósfera.

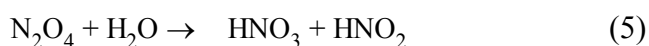
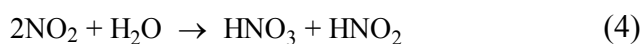
La inhalación de NO_x tiene graves perjuicios sobre la salud humana, como son el favorecer el desarrollo de bronquitis y neumonía y la disminución de la capacidad de transporte de oxígeno por la sangre. La exposición prolongada puede llegar incluso a producir amnesia [10].

Otros problemas originados por las emisiones de NO_x son consecuencia de las transformaciones posteriores que sufren estos gases. El NO₂ y los compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo, reaccionan generando ozono, especie altamente irritante para las mucosas y los ojos. Este gas puede también formarse directamente a causa de la descomposición fotolítica del NO₂



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

Otra reacción importante del NO₂ es la de formación de ácido nítrico. En presencia de agua tanto el NO₂ como el N₂O₄, dímero con el que se encuentra en equilibrio, forman una mezcla de gases altamente corrosiva [22,23]:



Cuando esto ocurre en la atmósfera disminuye el pH del agua que será posteriormente devuelta a la superficie terrestre en forma de “*lluvia ácida*” [24-26]. Las consecuencias de este tipo de deposiciones son muy variadas acelerando, por ejemplo, el deterioro de los edificios construidos con materiales calcáreos y dolomíticos (afectando al patrimonio histórico de las ciudades) y aumentando la velocidad de corrosión de los metales. La acidificación de suelos y aguas tiene graves consecuencias sobre la vegetación y la fauna pues modifica la solubilidad tanto de nutrientes como de sustancias tóxicas, afectando al delicado equilibrio de los ecosistemas. Por ejemplo, parece ser que las elevadas concentraciones de aluminio asociadas a la bajada del pH son el principal agente tóxico para la población de peces [10], siendo responsable de la muerte biológica de varios lagos en el norte de Europa. La acidificación del suelo también ocasiona que cationes alcalinos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ o Mn^{2+} no estén disponibles para las plantas, por lo que se han visto afectadas grandes extensiones forestales tanto en Europa como en Norteamérica. La formación de ozono derivada de la presencia de NO_2 , junto con la acidificación de la lluvia, también afecta a plantas y árboles debido al ataque de las paredes celulares de las hojas.

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

1.3. Procedimientos para evitar la emisión de NO_x a la atmósfera.

Los procedimientos desarrollados para disminuir las cantidades de NO_x expulsadas a la atmósfera son diferentes según se trate de fuentes de emisión móviles o estacionarias. En el caso de las fuentes móviles se suelen utilizar catalizadores para hacer reaccionar los óxidos de nitrógeno con las especies reductoras que los acompañan en las mezclas gaseosas de escape [27]. Para los vehículos de gasolina, cuyo funcionamiento se

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

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

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

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

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

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

^a Selective Catalytic Reduction.

^b Selective Non Catalytic Reduction.

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 [12,16].

Los procesos que actúan sobre los gases de post-combustión son los más eficaces alcanzándose niveles de reducción de NO_x de hasta el 90% [16]. Sin embargo, tienen el inconveniente de que generalmente queda una cierta cantidad del gas reductor sin consumir ("slip") que es expulsado a la atmósfera con el consecuente impacto ambiental. El empleo de amoníaco, además, acelera el deterioro de los materiales de las conducciones debido a la formación de sales amónicas, y el transporte y manipulación de amoníaco en grandes cantidades resulta en sí potencialmente peligroso.

Para evitar estos problemas asociados al empleo de amoníaco, se están buscando agentes reductores alternativos, entre los que el carbón parece ser una opción interesante [35,36]. Las investigaciones desarrolladas en esta nueva línea han demostrado que la utilización de catalizadores metálicos adecuados permite disminuir la temperatura necesaria para que se lleve a cabo la reducción de los óxidos de nitrógeno con carbón. También se ha demostrado que con algunos de estos catalizadores se consigue que la gasificación ocurra de modo selectivo hacia NO_x , disminuyendo el indeseado consumo de carbón con el abundante oxígeno que suele acompañar a los óxidos de nitrógeno en las corrientes gaseosas de post-combustión. Según estos estudios, la reducción con carbón catalizada parece ser una alternativa a los procesos que emplean amoníaco para la eliminación de óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas.

2.- ANTECEDENTES DE ESTA INVESTIGACIÓN.

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

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

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

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

La segunda tesis doctoral realizada en la Universidad de Alicante dedicada a la eliminación de NO_x en corrientes gaseosas fue defendida por A. García García en 1997 y lleva por título: “Reducción de NO_x con briquetas de carbón”. En este trabajo se utilizó un ácido húmico comercial como aglomerante para la obtención de briquetas (y pellets) de carbón, conformaciones que resultan de gran utilidad para la aplicación práctica de este reductor de NO_x alternativo al amoníaco. La elección de este aglomerante se debió a que se comercializa en disolución alcalina rica en potasio, es decir, contiene intrínsecamente el catalizador de la reacción, por lo que éste es directamente incorporado al carbón durante el proceso de conformación.

La primera parte de esta segunda tesis se centró en estudiar cómo afectan a la reacción NO-carbón algunas variables de preparación de las briquetas, como son el contenido de potasio incorporado con el aglomerante [50], la temperatura de pirólisis [51] o las características del carbón mineral empleado (rango y cantidad y naturaleza de la materia mineral) [52]. Esta primera parte del estudio se llevó a cabo en ausencia de oxígeno, utilizando corrientes gaseosas que sólo contenían NO como especie oxidante. El resto del trabajo, sin embargo, se realizó empleando mezclas NO_x/O_2 , estudiando cómo afecta la proporción NO/ NO_2 a la reacción con carbón [53]. También se comenzaron a estudiar algunas de las variables de preparación de las briquetas con el fin de aumentar la selectividad hacia los NO_x respecto a la indeseada gasificación con O_2 [54].

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

3.- OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS.

Los objetivos generales de esta tesis son:

- Estudiar cómo afecta la presencia y naturaleza del aglomerante empleado (resina de fenol formaldehído o ácido húmico) a la reducción de NO_x con carbón catalizada por potasio, en mezclas gaseosas que contienen NO_x y O_2 en concentraciones similares a las presentes en corrientes de post-combustión.
- Profundizar en el estudio del papel que juega el potasio a diferentes temperaturas de reacción en la reducción de NO_x con pellets de K/carbón en atmósferas con contenidos de NO_x y O_2 similares a los encontrados en corrientes de post-combustión. De este modo se pretende optimizar la cantidad de potasio introducida en los pellets,

así como acotar un intervalo de temperaturas en el que la reducción de NO_x sea viable desde un punto de vista práctico.

- Determinar la constante de velocidad y el orden de reacción respecto a la presión parcial de NO_x de la reacción NO_x -carbón catalizada por potasio utilizando una muestra con una cantidad óptima de metal. Para ello se estudiarán diversas presiones parciales de NO_x en la mezcla de reacción y diferentes tiempos de residencia de los gases en el reactor. Con estos ensayos también se pretende determinar los niveles máximos de reducción de NO_x alcanzables con este proceso de eliminación de NO_x .
- Plantear un mecanismo o modelo cinético para la reacción NO_x -carbón catalizada por potasio coherente con los resultados anteriores. A partir de este modelo, se pretenden simular mediante ecuaciones teóricas las curvas de reducción de NO_x y de consumo de carbón obtenidas experimentalmente en ensayos isotermos en los que una determinada masa de pellets es consumida por completo. Del mismo modo, se pretende simular cómo se modifica la concentración de las distintas especies activas (C_f y $[\text{CO}]^\#$) a lo largo de la reacción y obtener y discutir parámetros cinéticos de las etapas del mecanismo.
- Estudiar el efecto que tienen otros gases (CO_2 , H_2O y SO_2) habitualmente presentes en las corrientes de post-combustión acompañando a los óxidos de nitrógeno y al oxígeno en la actividad y selectividad de los pellets de K/carbón.
- Estudiar la posibilidad de llevar a cabo la eliminación conjunta de NO_x y SO_2 utilizando un novedoso sistema constituido por pellets de potasio/carbón y pellets de hidróxido cálcico.

4.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. Tomita. *Fuel Proc. Technol.* **71**, 53 (2001).
- [2] *Informaciones*. **6**. Iberdrola. Madrid (1993).
- [3] *Quaderns d'energies renovables. Energia solar tèrmica* **4**. Ecologistas en acción (2001).
- [4] *Quaderns d'energies renovables. Energia solar fotovoltaica* **3**. Ecologistas en acción (2001).
- [5] *Quaderns d'energies renovables. Energia eòlica* **1**. Ecologistas en acción (2001).
- [6] *Las nuevas energías*. Iberdrola. Madrid (1991).
- [7] *Quaderns d'energies renovables. Energia de la biomasa* **2**. Ecologistas en acción (2001).
- [8] J.M. Beér. *Prog. Eng. Comb. Sci.* **26**, 301 (2000).
- [9] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1261 (1993).
- [10] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1363 (1993).
- [11] M.J. McEwan y C.F. Philips. *Chemistry of the atmosphere*. Editorial Arnold. Londres (1975).
- [12] A. Kohl y R. Nielsen. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company. Texas (1997).
- [13] T. Furusawa, T. Honda, J. Takano y D. Kunii. *J. Chem. Eng. Japan* **11**, 377 (1978).
- [14] W.X. Wang, K.M. Thomas, H.Y. Cai, D.R. Dugwell y R. Kandiyoti. *Energy Fuels* **10**, 2 (1996).
- [15] K. Ståhl, J. Leppälähti, M. Cannon y J. Nieminen. *Energy Fuels* **14**, 751 (2000).
- [16] A. Hjalmarsson. *NO_x control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [17] K. Stańczyk. *Energy Fuels* **13**, 82 (1999).

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

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

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