

CAPÍTULO 2

REDUCCIÓN DE NO CON CARBÓN.
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

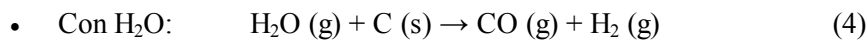
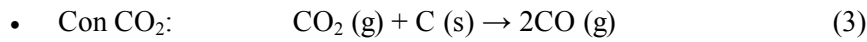
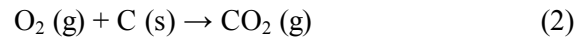
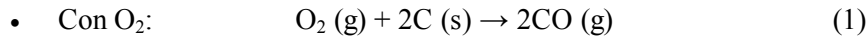
1.- INTRODUCCIÓN.

El estudio de la reacción NO_x -carbón es un tema al que se está prestando gran atención hoy en día. El interés por el conocimiento de dicha reacción se debe principalmente a que el carbón ha demostrado ser un agente reductor efectivo para transformar los óxidos de nitrógeno en N_2 , lo que resulta sumamente interesante para evitar la emisión a la atmósfera de estos gases contaminantes.

Tal y como se adelantó en el capítulo anterior, la combustión de materiales fósiles y especialmente de carbón mineral es responsable de la emisión a la atmósfera de gran parte de los óxidos de nitrógeno generados como consecuencia de actividades humanas [1-3]. Esto explica que un gran número de estudios relacionados con la reacción NO_x -carbón se centren en su análisis en las condiciones en las que se lleva a cabo dicha combustión, con el fin último de minimizar la producción de NO_x en los propios combustores [4-9]. El planteamiento de otros muchos estudios, como es el caso de esta memoria de Tesis, es el de tratar la corriente gaseosa de post-combustión en la que se encuentran los óxidos de nitrógeno con algún material carbonoso que actúe como reductor, buscando alternativas a la tecnología más empleada actualmente que se basa en la utilización de amoníaco.

En este segundo capítulo de la memoria se realiza una revisión bibliográfica de los aspectos más significativos relacionados con la reducción de NO_x con carbón, haciendo especial hincapié en aquéllos que faciliten la lectura y comprensión de los posteriores capítulos dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales. No se pretende, por tanto, hacer una exposición exhaustiva de toda la bibliografía publicada sobre el tema pues, dado el gran número de trabajos existentes y la ambigüedad que aún presentan muchos aspectos relacionados con estas reacciones, nos alejaría del principal objetivo de la revisión.

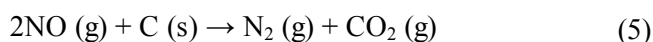
Es importante destacar que la gasificación de carbón con NO_x tiene muchos aspectos en común con otras reacciones de gasificación con especies oxidantes como O_2 , H_2O o CO_2 [10-13].



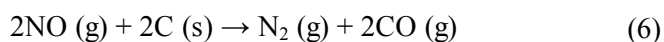
Estas cuatro reacciones han tenido y tienen una gran relevancia dadas sus importantes aplicaciones [14], lo que ha originado que los mecanismos por los que se rigen hayan sido ampliamente estudiados [10,15,16]. Se han realizado intentos, incluso, por formular una teoría general que explique la gasificación de carbón con diversas moléculas gaseosas oxidantes [17,18]. Por este motivo, tanto en esta revisión bibliográfica como en las discusiones de los resultados experimentales presentados en capítulos posteriores será frecuente encontrar alusiones a estudios de gasificación de carbón con H_2O , O_2 o CO_2 .

2.- REACCIÓN NO-CARBÓN.

Desde el punto de vista estequiométrico, la reacción NO-carbón es relativamente sencilla, especialmente si se lleva a cabo en las condiciones apropiadas para que el CO_2 sea el único producto carbonoso de la gasificación [19].



Sin embargo, el proceso se complica cuando aparece CO entre los productos debido a la contribución de la reacción global [20]:



En general, la formación de CO se ve favorecida con el aumento de la temperatura de reacción [21,22]. De cara a la utilización práctica de materiales carbonosos para la reducción de NO en corrientes gaseosas, lo deseable es que el dióxido de carbono sea el único producto carbonoso de la gasificación, dada la alta toxicidad del monóxido de carbono y que al generarse CO_2 el aprovechamiento del carbón es mayor que si se genera CO.

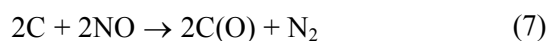
Otro compuesto gaseoso que puede formarse como producto de la reacción NO-carbón es N_2O [23]. Tal y como han observado H.Miettinen y col. en una serie de estudios llevados a cabo a $800^\circ C$, temperatura equivalente a la de operación de un combustor tipo FBC ^(a), [24,25], la formación de este óxido de nitrógeno se ve favorecida con el aumento de la concentración de NO en la mezcla de gases reactiva y con el aumento del tiempo de contacto entre dicha mezcla y el carbón. La formación de N_2O tampoco es deseable puesto que este gas es uno de los promotores de la destrucción de la capa de ozono y del efecto invernadero [26].

^a Fluidiced Bed Combustor.

2.1. Mecanismo de reacción NO-Carbón no catalizada.

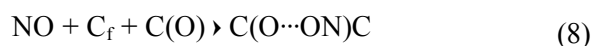
Desde la publicación del trabajo considerado pionero de R.N.Smith y col. [27] hasta la fecha hay dos aspectos generalmente aceptados sobre el mecanismo de la reacción NO-carbón: i) que la reacción comienza con la quimisorción de NO sobre la superficie del carbón y ii) que los complejos superficiales C(O) son importantes intermedios de la reacción [28].

Tal y como observaron R.N.Smith y col. [27], el NO puede ser quimisorbido sobre carbón a muy bajas temperaturas (entre -75°C y 200°C según Y.H.Li y col. [29]). R.N.Smith y col. [27] afirman que dicha quimisorción ocurre mediante la formación de complejos oxigenados C(O) en la superficie del carbón y que el único producto de la reacción es N_2 .



En este intervalo de temperaturas, la reducción de NO cesa cuando la superficie del carbón se satura de complejos oxigenados. Se ha propuesto que la molécula de NO se quimisorbe disociativamente con orientación O-Down, lo que fácilmente explica la emisión de N_2 .

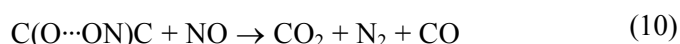
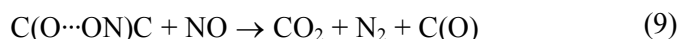
R.N.Smith y col. [27] postulan que los complejos oxigenados C(O) pueden actuar como sitios activos con los que puede interaccionar el NO, es decir



donde C_f hace alusión a un sitio activo de la superficie del carbón, de naturaleza diferente a los complejos C(O). J.A.Moulijn y col. [17] definieron posteriormente estos sitios

activos C_f como “*carbonos insaturados (sin hidrógeno), en los bordes de la matriz carbonosa*”.

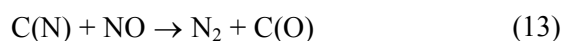
R.N.Smith y col. [27] explican la emisión de CO₂ observada a partir de 200°C y de CO a partir de 550°C, en base a la interacción de los complejos C(O···ON)C con nuevas moléculas de NO:



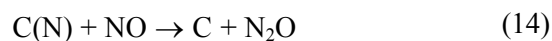
Cuestionando ciertos aspectos de este primer modelo, H.Teng y col. [22,30,31] observan que al tratar a temperaturas incluso superiores a 725 °C carbones previamente oxidados con NO se produce emisión de N₂, lo que atribuyen a la existencia de complejos C(N) estables capaces de desorberse en ausencia de NO. Estos autores proponen que la quimisorción de NO se produce con orientación N-Down. Según estas observaciones, la etapa inicial de quimisorción parece transcurrir mediante la siguiente secuencia de etapas:



La presencia de complejos C(N) también ha sido puesta de manifiesto por otros autores [32-34]. P.Chambrion y col. [32] identifican mediante XPS al menos cinco estructuras nitrogenadas en la superficie de un material carbonoso procedente de resina de fenol formaldehído tratado con una mezcla de NO y O₂ a 600 °C y con NO a 950 °C. Estos mismos autores concluyen en un estudio llevado a cabo empleando NO marcado isotópicamente [35] que, en las condiciones de reacción mencionadas, dichos grupos C(N) están involucrados en la formación de N₂ según la reacción

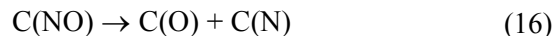


En un estudio equivalente, estos autores [36] también explican la formación de las pequeñas cantidades de N_2O observadas en las mencionadas condiciones de reacción a partir de la interacción de los complejos $C(N)$ con NO

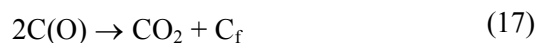


Este aspecto, sin embargo, aún está sujeto a debate, puesto que hay teorías que defienden que la formación de dicho N_2O se debe a reacciones homogéneas en fase gas entre compuestos cianurados emitidos al descomponer los complejos $C(N)$ y NO [24,25].

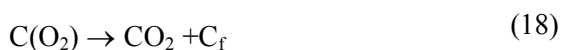
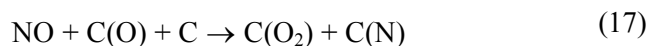
Todas estas puntualizaciones hechas a la teoría inicial de R.N.Smith no permiten concluir de forma inequívoca cómo ocurre la quimisorción inicial de la molécula de NO . Existe incluso una tercera teoría que, aunque mucho menos extendida que las anteriores, plantea una quimisorción no disociativa con la posterior ruptura del enlace $N-O$ sobre la superficie del carbón [37], siguiendo la secuencia:



Respecto a la emisión de productos oxigenados en la reacción NO -Carbón (CO y CO_2) también se ha comprobado que además de las reacciones planteadas en el modelo de R.N.Smith [27], las vías de formación de estos productos propuestas para la gasificación con O_2 [38] son válidas para la reacción con NO . Éstas se basan en la desorción de los complejos oxigenados $C(O)$:



Otros autores [37] proponen que la interacción de los complejos $C(O)$ con NO puede dar lugar a la formación de nuevos complejos oxigenados superficiales $C(O_2)$ con carácter ácido cuya descomposición da lugar a la emisión de CO_2



Según J.Yang y col. [37] la formación de este tipo de complejos $C(O_2)$, menos estables que los grupos oxigenados con carácter básico, está favorecida a temperaturas moderadas, del orden de $300^\circ C$. Esto resulta coherente con el hecho experimental totalmente contrastado de que al aumentar la temperatura de reacción se favorece la emisión de CO en detrimento de la de CO_2 .

Es importante resaltar la relevancia de los complejos oxigenados superficiales en la gasificación de carbón con NO , al igual que ocurre con otras moléculas gaseosas oxidantes [39-42]. Durante la gasificación, la descomposición de dichos complejos oxigenados, que actúan como intermedios en el proceso, deja en la superficie del carbón nuevos sitios activos C_f , es decir, átomos de carbono con valencias insaturadas altamente reactivos y susceptibles de volver a quimisorber una nueva molécula gaseosa oxidante. Esto es lo que permite que continúe la gasificación y no se detenga al saturarse la superficie carbonosa de complejos oxigenados, tal y como ocurre a baja temperatura. A modo de ejemplo, en la Figura 2.1 se muestran algunos de los complejos oxigenados más frecuentemente encontrados en superficies carbonosas oxidadas [43]. Se ha incluido el producto que se emite tras la descomposición de cada uno de ellos (CO y/o CO_2) y el intervalo de temperaturas en el que suelen descomponer al ser sometidos a un tratamiento de Desorción a Temperatura Programada, según J.L.Figueiredo y col. [43]. Dicha temperatura resulta orientativa a la hora de definir la estabilidad de los grupos, de modo

que a mayor temperatura de descomposición mayor estabilidad. Es interesante observar que aquellos grupos que descomponen emitiendo CO_2 lo hacen a temperaturas inferiores que aquellos que descomponen emitiendo CO .

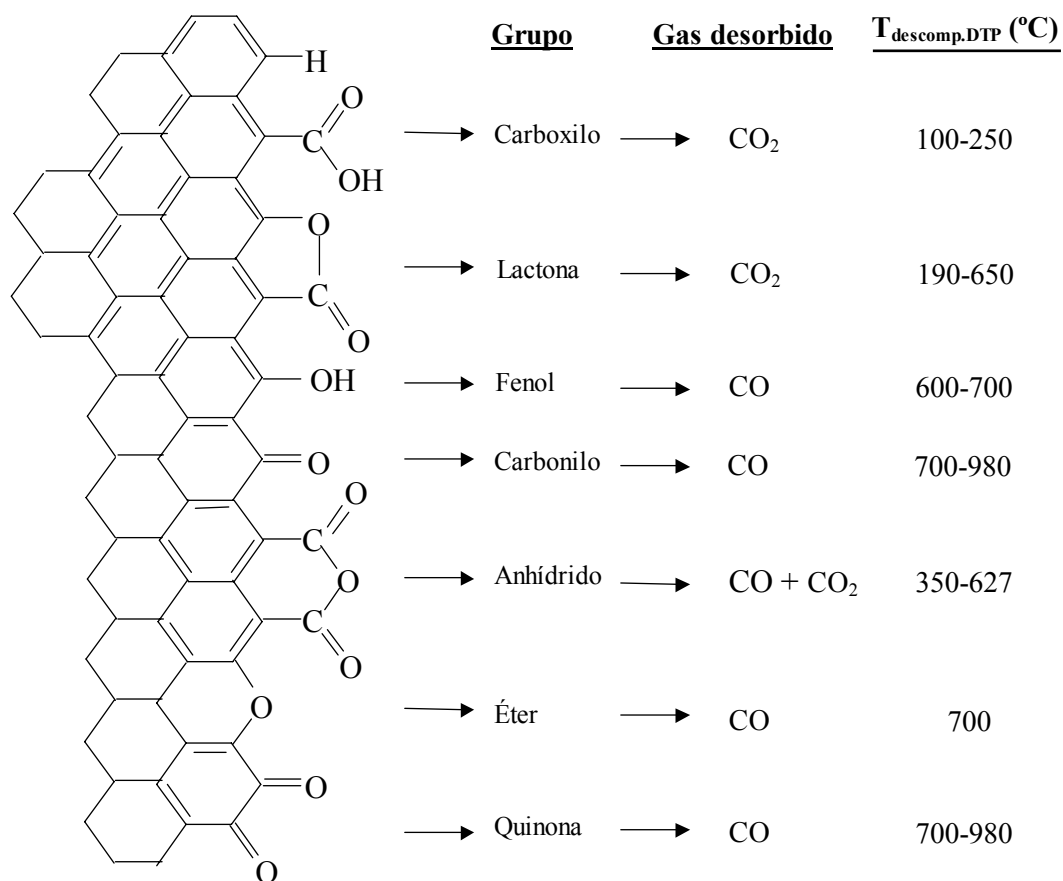


Figura 2.1. Grupos superficiales frecuentemente presentes en carbones oxidados.

Por último, es importante reincidir en la influencia de la temperatura sobre la reacción NO-carbón. En general se puede distinguir entre dos regímenes, según se produzca o no gasificación. Tal y como ya se ha adelantado, a bajas temperaturas ($T < 200^\circ\text{C}$) se produce quimisorción de NO pero no gasificación. Esta quimisorción, tal y como planteó inicialmente R.N.Smith [27], puede ser disociativa con formación de grupos oxigenados superficiales y, por lo tanto, irreversible. Sin embargo, posteriormente también se ha observado a baja temperatura adsorción molecular reversible [22,44]. Aunque este intervalo de temperaturas no tiene interés de acuerdo a los objetivos de este trabajo de investigación, hay que señalar que se están desarrollando procesos de eliminación de NO_x en corrientes gaseosas basados en la adsorción a baja temperatura [45]. Para esta aplicación están demostrando una eficacia interesante las fibras de carbón activadas [46,47].

A temperaturas más elevadas, donde la gasificación es importante, los complejos superficiales se desorben como productos gaseosos. En general se ha demostrado que, en condiciones de gasificación, la reacción es de primer orden respecto a la presión parcial de NO [48], en contraste con la reacción O_2 -carbón que se considera de orden fraccionario respecto al oxígeno [49].

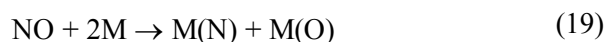
En estas condiciones de gasificación se ha observado un cambio en el mecanismo entre 600 y 680 °C puesto de manifiesto por la variación en la energía de activación del proceso [50,51]. Si se tratase de un simple caso de transición de control químico a control difusional (transferencia de masa), se esperaría una disminución de la energía de activación en contra de lo observado experimentalmente. A temperaturas inferiores a 600-680 °C, la energía de activación varía entre 63 y 88 KJ/mol, mientras que superado este umbral térmico permanece constante en 180 KJ/mol [21]. Esto se ha explicado en base a las etapas limitantes de la velocidad en cada régimen. A temperaturas inferiores a 600-680 °C, la etapa limitante de la velocidad de reacción es la desorción de los grupos oxigenados superficiales, mientras que superado este límite la desorción es lo

suficientemente rápida como para que la etapa limitante pase a ser la quimisorción del NO. Por lo tanto, a temperaturas superiores a 600-680°C, la energía de activación tiene un valor constante pues está relacionada con la ruptura del enlace N-O. A temperaturas inferiores, sin embargo, puesto que existen grupos oxigenados superficiales de diferente naturaleza y, por lo tanto, estabilidad, la energía de activación abarca un intervalo relacionado con la distribución de energías de desorción de estos complejos superficiales.

2.2. Mecanismo de reacción NO-Carbón catalizada.

Tanto en el caso de la gasificación de carbón con NO como con otras moléculas gaseosas oxidantes, se ha demostrado que al incorporar a la superficie del sólido especies como óxidos metálicos, metales, haluros metálicos o carbonatos alcalinos entre otras, se consigue aumentar la velocidad a la que transcurre la gasificación así como disminuir la temperatura necesaria para que ésta ocurra [10, 21, 52-65].

Desde el punto de vista mecanístico, resultan especialmente interesantes los estudios sistemáticos de la gasificación de carbones activos con NO catalizada por Ca, K, Fe, Cu, Cr, Co y Ni realizados por M.J.Illán y col. [66-70]. Los autores concluyen en un último trabajo [19] en el que recopilan la información y experiencia acumulada en estos estudios, que el efecto catalítico de los metales se debe al aumento de sitios activos asociados al catalizador sobre los que puede quimisorberse la molécula de NO. Según M.J.Illán y col. [19] el metal interviene en un ciclo redox y hace de puente transfiriendo el oxígeno del NO hasta el carbón. Es decir:



donde M y M(O) hacen alusión a sitios activos del catalizador en su estado reducido y oxidado respectivamente. M(N) representa los complejos superficiales de nitrógeno formados tras la quimisorción disociativa del NO, cuya rápida descomposición explica la evolución de N_2 .



En la Tabla 2.1 se resumen los pares redox propuestos por estos autores para cada metal estudiado, no habiéndose identificado las especies en todos los casos.

Tabla 2.1. Pares redox en los que participan algunos metales en la reacción NO-carbón catalizada (extraído de [19])

Catalizador	Estado reducido M	Estado oxidado M(O)
Calcio	CaO	CaO(O)
Potasio	K_xO_y	K_xO_{y+1}
Hierro	Fe o Fe_xO_y	FeO o Fe_xO_{y+1}
Cobalto	Co o CoO o Co_3O_4	Co_2O_3
Cobre	Cu	CuO o Cu_2O
Cromo	Cr_2O_3	CrO_2
Níquel	Ni	NiO

A modo de resumen se puede concluir que la actividad catalítica de un metal está relacionada con dos factores:

- La tendencia a quimisorber y disociar la molécula de NO y
- las propiedades del par redox M/M(O), es decir, la facilidad con la que el carbón reduce a la especie M(O) con la consecuente transferencia de oxígeno a la superficie carbonosa.

En referencia a la emisión de CO y CO₂ en el caso de la gasificación catalizada, una vez transferido el oxígeno del NO a los sitios activos del carbón con la participación del catalizador, se presupone que la evolución de estos gases transcurre por las mismas vías que en el caso de la gasificación no catalizada [19].

H.Watts [71] apunta que los catalizadores metálicos modifican la estabilidad de los complejos superficiales formados en el carbón tras la quimisorción disociativa del NO, acelerando la velocidad de desorción y, por lo tanto, la de gasificación.

Respecto al efecto de la temperatura sobre la reacción NO-carbón catalizada, M.J.Illán y col. [19] proponen tres regímenes:

- A baja temperatura (~300 °C o inferior), los únicos productos emitidos son N₂ y/o N₂O. El oxígeno queda retenido en la superficie del carbón/catalizador.
- En un segundo intervalo de temperaturas más elevadas continúa la evolución de N₂ y comienza a emitirse CO₂. La velocidad de reducción de NO aumenta respecto a la del intervalo anterior.
- A elevada temperatura (~500 °C o superior), la evolución de N₂ permanece constante y el monóxido de carbono es el principal producto gaseoso oxigenado.

Cuando la gasificación es catalizada no es posible generalizar cuál es la etapa limitante de la velocidad en cada intervalo de temperaturas, pues ésta está condicionada por la naturaleza de la especie metálica empleada como catalizador, dependiendo de: i) la tendencia del metal a quimisorber los óxidos de nitrógeno, ii) las propiedades redox del metal, es decir, la facilidad con la que transfiere el oxígeno procedente del gas quimisorbido a la superficie del carbón y iii) la estabilidad de los grupos oxigenados creados en el carbón. Ésta también se ve modificada por los catalizadores [71,72]

Según M.J.Illán y col. [19], los metales más efectivos para catalizar la gasificación de carbón con NO a temperaturas inferiores a 400 °C son el potasio (muy activo para quimisorber disociativamente la molécula de NO), el hierro, el cobalto y el níquel. A temperaturas superiores a ésta, los mas efectivos han demostrado ser el potasio, el cobalto, el níquel y el cobre.

3.- INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA GASEOSA SOBRE LA REACCIÓN NO-CARBÓN.

Un aspecto importante de cara a la utilización de carbón para reducir óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas reales es conocer la influencia que tienen otros gases como O_2 , CO, CO_2 , H_2O y SO_2 sobre la reacción NO-carbón. Dichos gases suelen encontrarse habitualmente presentes en las corrientes gaseosas en las que se aplicará este procedimiento de purificación [1,73]. Desafortunadamente, el efecto del vapor de agua, del dióxido del carbono y del dióxido de azufre no ha sido demasiado estudiado [44]. Por este motivo, en esta memoria de Tesis se dedicará un capítulo (Capítulo 8) a analizar la influencia de estos gases sobre la reducción de NO_x con pellets de potasio/carbón. En esta sección se analiza la bibliografía relativa a la influencia del oxígeno y del monóxido de carbono sobre la reacción NO-carbón.

3.1. Reacción NO-Carbón en presencia de oxígeno.

De entre todos los gases que suelen encontrarse acompañando a los óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas reales, el oxígeno es al que más atención se le ha prestado. Hay que tener en cuenta que en los gases de post-combustión de una central térmica, por ejemplo, los óxidos de nitrógeno están en concentraciones del orden del 0,02-0,2% mientras que el oxígeno presenta una concentración mucho mayor (5-7%) [6].

Existe un acuerdo unánime de que la gasificación de carbón con NO se ve favorecida si hay oxígeno en la corriente gaseosa [35, 74-76]. Para explicar este hecho se han apuntado dos causas [74]:

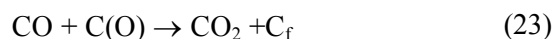
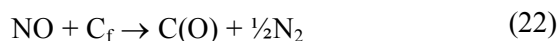
- La formación de NO_2 por oxidación del NO con O_2 . El NO_2 ha demostrado ser un gas con un carácter oxidante mayor al del NO e incluso al del O_2 [74,76,77]. La cantidad de NO oxidada a NO_2 es directamente proporcional al tiempo que permanecen en contacto el O_2 y el NO e inversamente proporcional a la temperatura, por lo que este efecto será más o menos acusado en función de ambas variables.
- La reacción del O_2 con el carbón crea grupos oxigenados en su superficie [74]. Tal y como ya se ha discutido, los grupos oxigenados y los centros activos C_f creados al evolucionar el CO y CO_2 procedente de dichos grupos, son sitios altamente susceptibles tanto de reaccionar con NO_x (gasificación no catalizada) como de aceptar un átomo de oxígeno procedente de la quimisorción disociativa de los óxidos de nitrógeno sobre el metal (gasificación catalizada). También se ha observado un aumento de la reactividad del carbón si éste se preoxida con O_2 antes de la gasificación con NO [74,75].

El aumento de la reactividad del carbón frente a NO_x si hay O_2 en la corriente gaseosa, sin embargo, aunque confirmado en la mayoría de los casos, presenta alguna excepción cuando la gasificación es catalizada por determinados metales. Tal y como demuestran M.J. Illán y col. [78] cuando se utiliza hierro la gasificación es menos efectiva en presencia de oxígeno debido a la alta estabilidad de los óxidos de este metal. Este fenómeno sin embargo, no afecta al resto de metales empleados en dicho estudio (Co, Ni, Cu y K).

Desde un punto de vista práctico, el aumento de la reactividad del carbón frente al NO debido a la presencia de O_2 puede no resultar beneficiosa debido a que parte del carbón no se consume por reacción con los óxidos de nitrógeno sino con el propio oxígeno [79]. Tal y como ya se ha adelantado, para que la gasificación ocurra selectivamente con NO_x es necesario el uso de catalizadores apropiados. Es importante destacar que, en general, los catalizadores que aumentan la velocidad de la reacción NO-Carbón también aceleran la reacción con oxígeno, por lo que el desarrollo de catalizadores selectivos es imprescindible para que la eliminación de NO_x con carbón sea viable en corrientes reales. Aunque no se han hecho estudios sistemáticos estudiando este aspecto, algunos metales con los que se han obtenido buenas selectividades son el potasio [80] y el níquel [78].

3.2. Reacción NO-Carbón en presencia de CO.

Hay un acuerdo unánime sobre el hecho de que la presencia de este gas aumenta la reducción de NO con materiales carbonosos [7,20,44,61]. Existe controversia, sin embargo, sobre el mecanismo mediante el cual actúa el CO. Una de las teorías [7,44] postula que el CO reduce los grupos oxigenados C(O) creados en la superficie del carbón tras la quimisorción del NO, dejando nuevos sitios libres C_f altamente reactivos, es decir:



Sin embargo, la teoría más extendida actualmente [20,61] se basa en que el propio CO puede sustituir al carbón como agente reductor, según la reacción global



actuando la superficie del carbón como catalizador del proceso. El efecto catalítico del carbón parece estar relacionado con su química superficial [20].

4.- VARIABLES QUE AFECTAN A LA REDUCCIÓN DE NO_x CON CARBÓN.

En las secciones anteriores se han discutido los mecanismos generales propuestos para las reacciones de gasificación tanto catalizada como no catalizada de carbón con NO, así como el importante papel que juega el oxígeno, y en menor medida el CO, sobre dichas reacciones. En estas discusiones se ha puesto de manifiesto la importancia de la temperatura sobre el transcurso de dichos mecanismos de gasificación. Sin embargo, existen otras muchas variables que afectan a la reducción de NO_x con carbón, siendo de suma relevancia para que la aplicación práctica a la eliminación de estos contaminantes en corrientes gaseosas reales sea viable. Estas variables están relacionadas con las características del carbón utilizado, como por ejemplo, su porosidad, tamaño de partícula o temperatura de pirólisis si es el caso [81]. Cuando se emplean carbones minerales para llevar a cabo la reducción, también hay que considerar la influencia del rango o de la materia mineral del carbón. En esta sección se discute cómo afectan todas estas variables a la reacción NO_x-carbón.

4.1. Porosidad del carbón.

Se ha demostrado que la estructura porosa es una de las variables que condiciona la velocidad de gasificación de un material carbonoso tanto con NO [82,83] como con O_2 , CO_2 o H_2O [10,38]. Esto es debido a que en este tipo de reacciones heterogéneas sólido-gas, las transformaciones químicas de reactivos en productos se producen sobre la superficie del sólido. Hay que tener en cuenta, además, que la estructura porosa del material afecta a la difusión de los reactivos y productos gaseosos en la superficie del sólido.

I. Mochida y col. [84] estudiaron la reducción de NO con diferentes carbones y fibras de carbón activadas con áreas superficiales variables, entre 160 y 1230 m^2/g en el caso de los carbones y entre 590 y 1090 m^2/g en el de las fibras. En este estudio se analizó la capacidad de reducir NO de estos materiales tras ser sometidos a diferentes procesos de oxidación con H_2SO_4 , comparando en determinados casos dicha actividad con la del material carbonoso previo a la oxidación. No se obtuvo, sin embargo, conclusión alguna referente al efecto que puede tener el área superficial sobre la capacidad de reducir NO, explicándose las diferencias observadas en base a la diferente química superficial creada en los materiales durante el tratamiento de oxidación.

L.K.Chan y col. [7] estudiaron la reducción de NO con tres carbonizados procedentes de carbón mineral de superficies semejantes (400-550 $m^2/g_{\text{carbón}}$) y tres grafitos de superficies muy inferiores ($\sim 3-4 m^2/g_{\text{carbón}}$). Los autores apuntan la existencia de una cierta relación entre el área de éstos materiales y la velocidad de gasificación con NO, aunque en este trabajo no se profundiza en el estudio de este aspecto.

Mucho más concluyente es el trabajo realizado por M.J.Illán y col. [82] en el que se estudia la gasificación con NO de una serie de carbones activos que abarcan un amplio rango de áreas superficiales (entre 450 y 2000 $m^2/g_{\text{carbón}}$ aproximadamente determinada

mediante adsorción de N_2 a 77K). Los resultados obtenidos mostraron una proporcionalidad entre la capacidad de reducir NO y dicha área superficial, indicando que el número de sitios activos para la reducción de NO es proporcional a la superficie determinada mediante adsorción de N_2 a 77K en las condiciones experimentales estudiadas.

Es importante destacar que la estructura porosa de un material carbonoso se ve alterada durante su gasificación [85]. En general, cuando carbones pirolizados se gasifican en atmósferas reactivas, el volumen total de poros aumenta con el consumo de carbón. En el caso de la gasificación con H_2O y CO_2 se ha descrito un aumento inicial de la porosidad importante (entre 10 y 20% de quemado) atribuida a la eliminación de restricciones y, posiblemente, a la apertura de porosidad inicialmente cerrada [86]. Cuando los quemados son más elevados (superiores al 60 % aproximadamente) se ha observado una disminución del área atribuida al colapso de las paredes de los poros [10]. En el caso de la gasificación no catalizada con NO, Y.H.Li y col. [87] observan, al estudiar la reacción entre 500 y 900°C un aumento del área superficial (determinada tanto por adsorción de N_2 a 77K como por adsorción de CO_2 a 273K) al aumentar el grado de quemado del carbón. En este caso no se observa máximo alguno, argumentando los propios autores que esto es debido a que en el estudio no se alcanzan grados de quemado superiores al 57%. Desafortunadamente, no se han realizado más estudios analizando este aspecto [44].

4.2. Tamaño de partícula del carbón.

En los procesos de gasificación, el tamaño de las partículas de carbón es una variable a tener en cuenta dado que afecta a la transferencia de calor y materia [88]. En función de la reactividad del material carbonoso, de la naturaleza de la especie gaseosa oxidante y de las condiciones en las que se lleva a cabo la gasificación (temperatura, presión, tiempo de residencia de los gases en el lecho de carbón, etc.) la velocidad de reacción puede estar limitada por la química del proceso o por los fenómenos de difusión.

Cuando la gasificación se lleva a cabo en condiciones de control difusional, la velocidad de gasificación tiende a disminuir al aumentar el tamaño de las partículas de carbón [10].

S.Hanson y col. [89] han estudiado recientemente la influencia del tamaño de partícula (entre 0,5 y 2,8 mm) sobre la gasificación con H_2O , CO_2 y aire de varios carbones minerales a 900 °C y de sus correspondientes pirolizados (a 900°C/ N_2), llegando a la conclusión de que no hay diferencias significativas en el comportamiento de los carbones en este intervalo de tamaños. Sin embargo, en el caso de partículas de tamaños mucho menores (entre 10 y 84 μm), J.Xiumin y col. [88] han observado un aumento de la reactividad frente a O_2 al disminuir el tamaño de partícula de los carbones minerales empleados, fenómeno que ha sido asociado a un aumento notable del área superficial determinada mediante adsorción de N_2 a 77K al disminuir dicho tamaño de partícula.

La información referente a esta variable en el caso de la gasificación con NO es limitada. En uno de los pocos trabajos en los que se analiza este aspecto, M.A.A. Matos y col. [90] estudian la reducción de NO entre 600 y 930 °C con una antracita, utilizándose partículas con diámetros comprendidos entre 0,125 y 2,8 mm. Los autores concluyen que el proceso está controlado químicamente en la mayoría de los casos, con la única excepción de las partículas más grandes cuando reaccionan a la temperatura más elevada, condiciones en las que la difusión de los gases en el interior de los poros parece ser la etapa limitante de la velocidad del proceso.

4.3. Rango y contenido en materia mineral del carbón mineral.

Entre las muchas definiciones dadas para el término carbón mineral, es interesante la propuesta por R.K. Hessley [91], que lo denomina como “*una mezcla heterogénea muy compleja de compuestos orgánicos y minerales...*”. Debido a esta gran heterogeneidad en la composición y estructura, es preciso establecer una clasificación.

Una de las más extendidas, propuesta por la ASTM^(b) [92], es la que los clasifica en base al rango. Los grandes grupos que se proponen, en orden decreciente de rango, son: Antracitas, Bituminosos, Subbituminosos y Lignitos [93].

Carbones de diferente rango presentan un apilamiento de sus capas grafiticas diferente, lo que origina una diferente porosidad del material que se mantiene incluso tras la pirólisis si ésta no se lleva a cabo a una temperatura demasiado elevada. Esta diferencia de porosidad, tal y como ya se ha discutido, condiciona su reactividad. En general, los carbones de bajo rango tienden a tener un mayor porcentaje de volumen de poros de gran tamaño que los carbones de mayor rango, por lo que presentan menos limitaciones de difusión durante la gasificación [10]. Otra variable decisiva que condiciona notablemente la reactividad intrínseca de un carbón mineral es su contenido de oxígeno, siendo generalmente superior en carbones de bajo rango.

Hay que tener en cuenta además el efecto catalítico que puede tener la materia mineral inherente del carbón [94,95]. Se ha apuntado que la elevada actividad de algunos lignitos es debida al efecto catalítico del sodio o del calcio presente en la materia mineral [10].

Sin embargo, la presencia de materia mineral no siempre resulta beneficiosa. A.García García y col. [96], al estudiar la reducción de NO con una serie de carbones de diferente rango utilizando potasio como catalizador, observaron en determinados casos la formación de silicatos dobles, en concreto K_2CaSiO_4 y $KAlSiO_4$, de naturaleza diferente según el carbón utilizado. Estos compuestos, inactivos como catalizadores de la gasificación dada su elevada estabilidad, se forman debido a la interacción entre el potasio y la materia mineral del carbón durante el tratamiento de pirólisis realizado a las muestras como etapa final del proceso de preparación, antes de llevar a cabo la reducción de NO. En este mismo estudio se demostró que la dispersión del potasio sobre la

^b American Society for Testing and Materials.

superficie carbonosa parecía ser menor en carbones con altos contenidos de materia mineral. Esta menor dispersión dificulta el contacto entre el carbón y el catalizador, facilitando la formación de carbonato de potasio durante la gasificación. La formación de dicho carbonato, inactivo a temperaturas inferiores a $600^{\circ}C$, va disminuyendo paulatinamente la capacidad de reducción de NO de las muestras, por imposibilidad de la especie de potasio de cerrar el ciclo catalítico (K_xO_y/K_xO_{y+1}).

La formación de carbonato de potasio durante la reacción también se ve afectada por el rango del carbón. En el mencionado estudio realizado por A.García y col. [96], al comparar la reducción de NO con un lignito y una antracita dopados con similares cantidades de potasio, los autores apuntan que la menor actividad de la antracita puede estar relacionada con su menor contenido de oxígeno. Este menor contenido afecta a la dispersión del catalizador [97], siendo mayor en el caso del lignito.

Según estas observaciones, por lo tanto, se puede concluir que, como tendencia general, la reactividad de un carbón mineral en condiciones de gasificación aumenta al disminuir su rango, aunque esta tendencia general puede verse alterada en el caso de emplear catalizadores debido a la posible interacción de los mismos con la materia mineral, como ocurre en el caso del potasio.

4.4. Temperatura del tratamiento de pirólisis.

Pirolizar un material consiste en someterlo a un tratamiento térmico en una atmósfera no reactiva. Durante la pirólisis de un material carbonoso, también llamada carbonización, se eliminan los componentes volátiles y se produce una reestructuración interna del sólido [98-104]. En algunos carbones bituminosos, la evolución de volátiles durante la etapa plástica alcanzada en la pirólisis origina una expansión inicial de las partículas y da lugar a la formación de un estado intermedio burbujeante que ocasiona un aumento del volumen de macroporos y, en cierta medida, de mesoporos [10].

Desde el punto de vista de la gasificación, en general, la reactividad de un pirolizado disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento debido a un aumento de su cristalinidad, con la consecuente eliminación de los átomos más reactivos situados en los bordes de los grafenos, así como otras imperfecciones [44, 105-107]. Es decir, al aumentar la temperatura de pirólisis disminuye el número de sitios activos en el carbón sobre los que se produce la reacción con las especies gaseosas oxidantes.

Este comportamiento general ha sido observado por A. García García y col. [108] al estudiar la gasificación con NO de una serie de pirolizados de carbón mineral con y sin potasio. En este trabajo se atribuyó la disminución de la reactividad con la temperatura de pirólisis (entre 400 y 700°C) a la menor cantidad de grupos oxigenados superficiales. Como ya se ha adelantado, la descomposición de dichos grupos simultáneamente a la reacción de gasificación, da lugar a la formación en el carbón de nuevos sitios activos donde el ataque directo del NO es muy probable.

En el caso de la gasificación catalizada hay que considerar que si se supera durante el tratamiento de pirólisis la temperatura necesaria para que el propio carbón reduzca al precursor del catalizador habrá un aumento inicial de la actividad importante en contra de la tendencia general [106,108].

Se ha apuntado además la posible sinterización del catalizador durante el tratamiento térmico de pirólisis como una causa adicional que puede explicar la menor reactividad de los pirolizados al aumentar la temperatura del tratamiento [106,109].

Un aspecto sumamente importante de cara a la aplicación práctica de la reducción de NO_x con carbón al tratamiento de corrientes gaseosas reales, puesto de manifiesto por I. Aarna y E. Suuberg [44], es que existe una mayor dependencia de la reactividad de un carbonizado frente a O₂ que frente a NO al aumentar la temperatura de pirólisis. A partir de este hecho los autores deducen que los sitios activos del carbón sobre los que se

quimisorbe NO y O₂ podrían ser de naturaleza diferente. Esta mayor disminución de la reactividad frente a O₂ que frente a NO al aumentar la temperatura de pirólisis, implícitamente, parece indicar que un aumento de la temperatura del tratamiento debe inducir un aumento de la selectividad del carbón hacia NO, aunque este hecho no ha sido comprobado experimentalmente.

5.- CONCLUSIONES.

Aunque no se conoce en profundidad el mecanismo por el que transcurre la reacción NO-carbón, sí existe un acuerdo unánime de que ésta comienza con la quimisorción del gas sobre la superficie del carbón con la consecuente formación de complejos oxigenados superficiales. Estos complejos juegan un papel fundamental durante la gasificación.

En el caso de la reacción catalizada por metales, éstos facilitan la quimisorción de los óxidos de nitrógeno, transfiriendo el oxígeno procedente de los gases hacia la superficie del carbón.

La desorción de los grupos oxigenados acumulados en la superficie del carbón tras la quimisorción inicial del gas, tanto en el caso de la reacción catalizada como en la no catalizada, está condicionada por la temperatura; a temperaturas próximas a la ambiente no se produce desorción, por lo que la reacción se detiene una vez saturados los sitios activos de la superficie. En condiciones de gasificación, la relación CO/CO₂ aumenta con la temperatura.

La velocidad de gasificación de carbón con NO se ve incrementada por la presencia de oxígeno, debido a la formación de NO₂ y a la creación de sitios activos en el carbón por el propio ataque a la superficie del sólido de ésta molécula oxidante. La presencia de CO también resulta beneficiosa debido, según la teoría más extendida

actualmente, a que la superficie del carbón es capaz de catalizar la reducción de NO con el propio monóxido de carbono.

Algunas de las variables intrínsecas al propio material carbonoso que más afectan a su velocidad de gasificación son su porosidad más estrecha (principalmente microporosidad) y la temperatura de pirólisis, aumentando la reactividad con el incremento de la porosidad y disminuyendo, como tendencia general, con la temperatura de pirólisis. En el caso de los carbones minerales, lo más habitual es que su reactividad sea mayor cuanto menor sea su rango.

5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. Kohl y R. Nielsen. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company. Texas (1997).
- [2] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1261 (1993).
- [3] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath y H.J. King. *Fuel* **72**, 1363 (1993).
- [4] J.M. Beer. *Prog. Eng. Comb. Sci.* **26**, 301 (2000).
- [5] J.L. Vernon. *Pollution control for industrial coal-fired boilers*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [6] A. Hjalmarsson y H.N. Soud. *NO_x control installations on coal-fired plants*. IEA Coal Research. Londres (1991).
- [7] L.K. Chan, A.F. Sarofin y J.M. Beér. *Comb. Flame* **52**, 37 (1983).
- [8] K.M. Thomas. *Fuel* **76**, 457 (1997).
- [9] V.V. Lissiansky, V.M. Zamansky y P.M. Maly. *Comb. Flame* **125**, 1118 (2001).
- [10] J.L. Johnson. *Kinetics of Coal Gasification*. John Wiley&Sons. Nueva York (1977).
- [11] A.M. Carpenter. *Coal Gasification*. IEA Coal Research. Londres (1988).

- [12] H.W. Edwards. *Air pollution and its control. AIChE Symposium Series* **68**, 126 (1972).
- [13] W.F. Defroot y G.N. Richards. *Carbon* **29**, 179 (1991).
- [14] N.N. Greenwood y A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Pergamon Press. Oxford (1984).
- [15] G.F. Morrison. *Understanding pulverised coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1986).
- [16] W.C. Patterson. *Coal-Use Technology. New Challenges, new responses*. Financial Times Management Reports. Londres (1993).
- [17] J. Moulijn y F. Kapteijn. *Carbon* **33**, 1155 (1995).
- [18] S.G. Chen y R.T. Yang. *Energy Fuels* **11**, 421 (1997).
- [19] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [20] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Energy Fuels* **13**, 1145 (1999).
- [21] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J.Chem.Soc., Chem Commun.* 1085 (1984).
- [22] H. Teng, E. Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).
- [23] T. Okuhara y K. Tanaka. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1**, 3657 (1986).
- [24] H. Miettinen. *Energy Fuels* **10**, 197 (1996).
- [25] H. Miettinen y M. Abul-Milh. *Energy Fuels* **10**, 421 (1996).
- [26] R.M. Harrison. *Understanding our enviroment: An introduction to enviromental Chemistry and Pollution*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge (1992).
- [27] R.N. Smith, J. Swinehart y D. Lesnini. *J. Phys.Chem.* **63**, 544 (1959).
- [28] H. Yamashita y A. Tomita. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [29] Y.H. Li, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1 (1998).
- [30] H. Teng y E.M. Suuberg. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 416 (1993).

- [31] H. Teng y E.M. Suuberg. *J. Phys. Chem.* **97**, 478 (1993).
- [32] P. Chambrion, T. Suzuki, Z. Zhang, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **11**, 681 (1997).
- [33] T. Kyotani y A. Tomita. *The European Carbon Conference "Carbon 98"*, 441. Strasburgo (1998).
- [34] P. García, F. Coloma, C. Salinas Martínez de Lecea y F. Mondragón. *Fuel Proc. Technol.* **77**, 255 (2002).
- [35] P. Chambrion, H. Orikasa, T. Suzuki, T. Kyotani y A. Tomita. *Fuel* **6**, 493 (1997).
- [36] P. Chambrion, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **12**, 416 (1998).
- [37] J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl y J. Find. *Carbon* **38**, 715 (2000).
- [38] P.L. Walker, R.L. Taylor y J.M. Ranish. *Carbon* **3**, 411 (1991).
- [39] H.P. Boehm. *Carbon* **32**, 759 (1994).
- [40] A.A. Lizzio, H. Jiang y L.R. Radovic. *Carbon* **28**, 7 (1990).
- [41] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn y D. Cazorla Amorós. *Carbon* **32**, 1223 (1994).
- [42] Q. Zhuang, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **10**, 169 (1996).
- [43] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas y J.J.M. Órfão. *Carbon* **37**, 1379 (1999).
- [44] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Fuel* **76**, 475 (1997).
- [45] K. Tabor, L. Gutzwiller y M.J. Rossi. *Geoph. Res. Let.* **20**, 1431 (1993).
- [46] K. Kaneko, Y. Nakahigashi y N. Nagaka. *Carbon* **26**, 327 (1988).
- [47] I. Mochida, Y. Kawabuchi, S. Kawano, Y. Matsumura y M. Oshikawa. *Fuel*, **76**, 543 (1997).
- [48] G.Q. Lu y K.C. Toh. *Gas Sep. Purif.* **7**, 225 (1993).
- [49] D.G. Roberts y D.J. Harris. *Energy Fuels* **14**, 483 (2000).
- [50] T. Furusawa, D. Kunii, A. Ogurna y N. Yamada. *Int. Chem. Eng.* **20**, 239 (1980).

- [51] S. Wongtanakitcharoen, T. Tatiyakiatiskun, T. Rirksomboon, R.Q. Long, S. Osuwan, P. Malakul y R.T. Yang. *Energy Fuels* **15**, 1341 (2001).
- [52] C. Marquez Álvarez, I. Rodríguez Ramos y A. Guerrero Ruiz. *Carbon* **34**, 339 (1996).
- [53] C. Márquez Álvarez, I. Rodríguez Ramos y A. Guerrero Ruiz. *Carbon* **34**, 1509 (1996).
- [54] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop y J.A. Moulijn. *17th Carbon Conference*, 181c Kentucky (1985).
- [55] T. Inui, T. Otawa y Y. Takegami. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 94 (1980).
- [56] I. Mochida y K. Sakanishi. *Fuel* **79**, 221 (2000).
- [57] T. Miyazaki, N. Tokubuchi, M. Inoue, M. Arita e I. Mochida. *Energy Fuels* **12**, 612 (1998).
- [58] T. Miyazaki, N. Tokubuchi, M. Inoue, M. Arita e I. Mochida. *Energy Fuels* **12**, 870 (1998).
- [59] I. Mochida y T. Miyazaki. *Energy Fuels* **12**, 939 (1998).
- [60] M.C. Palma, J.F. Silva. D. Mckee y L.S. Lobo. *The European Carbon Conference "Carbon 96"*, 662. Newcastle (1996).
- [61] S.L. Wu y K. Lisa. *Energy Fuels* **12**, 457 (1998).
- [62] Y. Ohtsuka y K. Asami. *Catal. Today* **39**, 111 (1997).
- [63] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **76**, 499 (1997).
- [64] M.J. Illán Gómez, S. Brandán, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **25**, 11 (2000).
- [65] M. J. Illán Gómez, S. Brandán, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel* **80**, 2001 (2001).
- [66] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [67] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).

- [68] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995)
- [69] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 540 (1995).
- [70] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 976 (1995).
- [71] H. Watts. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 93 (1958).
- [72] R. Meijer. *Tesis doctoral*. Universidad de Amsterdam (1992).
- [73] S.W. Churchill. *Energy Convers. Mgmt.* **38**, 1335 (1997).
- [74] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [75] J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl y J. Find. *Carbon* **38**, 729 (2000).
- [76] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [77] T. Suzuki, T. Kyotani y A. Tomita. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2840 (1994).
- [78] M.J. Illán, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [79] H.W. Edwards. *Air Pollution and its control. AiChE Symposium series* **126**, 68 (1972).
- [80] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [81] A. Molina y F. Mondragón. *Fuel* **77**, 1831 (1998).
- [82] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y J.M.Calo. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [83] J.M. Calo, E.M. Suuberg, I. Aarna, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y M.J.Illán Gómez. *Energy Fuels* **13**, 761 (1999).
- [84] I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara y S. Ida. *Fuel* **64**, 1054 (1985).

- [85] P. Salatino, O. Senneca y S. Masi. *Carbon* **36**, 443 (1998).
- [86] T. Wigmans. *Carbon* **27**, 13 (1989).
- [87] Y.H. Li, L.R. Radovic, G. Q.Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).
- [88] J. Xiumin, Z. Chuguang, Y. Che, L. Dechang, Q. Jianrong y J. Jubin. *Fuel* **81**, 793 (2002).
- [89] S. Hanson, J.W. Patrick y A. Walker. *Fuel* **81**, 531 (2002).
- [90] M.A.A. Matos, F.J.M.A. Pereira y J.M.P. Ventura. *Fuel* **69**, 1435 (1990).
- [91] R.K. Hessley, J. Wreasoner y J.T. Riley. *Coal Science*. John Wiley&Sons, Inc. Nueva York (1986).
- [92] *American Society for Testing and Materials*, ASTM, Standard Part, 26 (1978).
- [93] J.G. Speight. *The Chemistry and Technology of Coal*. Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1994).
- [94] J. Yang, E. Sanchez Cortezón, N. Pfänder, U. Wild, G. Mestl, D. Herein, J. Find y R. Schlögl. *Carbon* **38**, 2029 (2000).
- [95] K.J. Hüttinger y C. Nattermann. *Fuel* **73**, 10 (1994).
- [96] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [97] G. Mul, F. Kapteijn y J. Moulijn. *Carbon* **37**, 401 (1999).
- [98] G. Matuschek y A.A. Kettrup. *J. Anal. Appl. Pyr.* **51**, 223 (1999).
- [99] B. Feng, S.K. Bhatia y J.C. Barry. *Carbon* **40**, 481 (2002).
- [100] J.A. Menéndez, B. Xia, J. Phillips y L.R. Radovic. *Langmuir* **13**, 3414 (1997).
- [101] A. Strugala. *Fuel* **81**, 1119 (2002).
- [102] J.K. Lee, D.J. Suh, S. Park y D. Park. *Fuel* **72**, 935 (1993).
- [103] B. Xia, J. Phillips, C. Chen, L.R. Radovic, I.F. Silva y J.A. Menéndez. *Energy Fuels* **13**, 903 (1999).

-
- [104] Y. Zhuo, R. Messenböck, A.G. Collot, A. Megaritis, N. Paterson, D.R. Dugwell y R. Kandiyoti. *Fuel* **79**, 793 (2000).
- [105] X. Chu y L.D. Schmidt. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1359 (1993).
- [106] M.J. Illán Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea, A. Linares Solano y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [107] L. Lu, C. Kong, V. Sahajwalla y D.Harris. *Fuel* **81**, 1215 (2002).
- [108] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [109] C.H. Bartholomew. *Appl. Catal. A* **212**, 17 (2001).