

CAPÍTULO 4

REDUCCIÓN DE NO CON BRIQUETAS DE POTASIO/CARBÓN
CONFORMADAS CON RESINA DE FENOL FORMALDEHÍDO.
INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AGLOMERANTES.

1.- INTRODUCCIÓN.

El empleo de materiales de carbón (carbonizados, carbones activos, etc.) para la reducción de los óxidos de nitrógeno generados en fuentes emisoras estacionarias [1,2] parece ser una alternativa a la utilización de reductores gaseosos como amoníaco (habitualmente empleado en dichas fuentes) [3], hidrocarburos o hidrógeno [4] entre otros. El uso de carbón tiene ciertas ventajas respecto al empleo de gases, puesto que el proceso resulta más sencillo, el coste potencial es menor y se evita la emisión a la atmósfera del gas reductor residual no consumido tras la reacción con los óxidos de nitrógeno [5] (por ejemplo: amoníaco “slip”).

Para disminuir la temperatura de la reacción NO_x -carbón y minimizar el indeseado consumo de carbón por combustión con el oxígeno en exceso presente en los gases de post-combustión, se han estudiado un gran número de catalizadores [6-10]. Entre ellos, el potasio ha demostrado ser muy efectivo [11].

En estudios previos llevados a cabo en este laboratorio se ha conseguido reducir NO_x en corrientes gaseosas empleando briquetas de carbón y potasio preparadas con ácidos húmicos, aglomerante que contiene intrínsecamente al catalizador (potasio) [12-14]. El catalizador también fue introducido de forma combinada empleando ácido húmico y KOH, obteniéndose resultados prometedores en cuanto a actividad y selectividad con este último procedimiento. Las mejoras al utilizar briquetas de potasio y carbón respecto al empleo del pirolizado original sin potasio pueden resumirse en: (i) aumento de las conversiones de NO_x , (ii) disminución de la relación CO/CO_2 entre los productos de reacción y (iii) aumento de la selectividad hacia la reducción de NO_x respecto a la combustión con oxígeno [13,14]. Estos interesantes resultados previos han inducido a continuar investigando la reducción de óxidos de nitrógeno empleando este tipo de materiales, siendo esta memoria de Tesis el fruto de dichas investigaciones.

Sin embargo, tanto el empleo de ácido húmico como aglomerante de carbón como la utilización de briquetas y pellets de carbón para la reducción de NO_x es algo que resulta bastante novedoso. A nivel industrial, la aglomeración de carbón es una práctica habitual que se empezó a utilizar a comienzos del siglo XX con el fin de darle utilidad a la gran cantidad de finos producidos durante la extracción y manipulación del carbón, produciendo briquetas o pellets con los que se pueden alimentar los grandes combustores de las plantas de obtención de energía o incluso las pequeñas calderas domésticas [15]. Hoy en día, las técnicas para la aglomeración de carbón también se están empleando para obtener materiales con aplicaciones que van más allá de la simple utilización de los finos, como la preparación de combustibles que minimizan la emisión de humos [16]. Los aglomerantes de carbón más utilizados habitualmente son almidones, melazas o distintos tipos de adhesivos basados en sistemas poliméricos, como resinas de polivinil alcohol, polivinil acetato o fenol formaldehído [16-19], siendo muy poco frecuentes las referencias al empleo de ácido húmico [20].

Resulta razonable, por lo tanto, comenzar a profundizar en el estudio de la reducción de NO_x con briquetas y pellets de carbón conformados con ácido húmico, comparando su comportamiento, de cara a la reducción de NO_x , con el de otras briquetas conformadas con algún aglomerante de uso más frecuente en otras aplicaciones. Por este motivo, se ha dedicado este primer capítulo de resultados al estudio de la reducción de NO_x con una serie de briquetas de carbón y potasio conformadas con una resina de fenol formaldehído. Esta resina ha sido preparada a partir de la fracción ácida de los alquitranes de carbón residuales del proceso de pirólisis a baja temperatura (640°C) y posterior destilación de los aceites condensados, llevado a cabo en la planta de *Coalite Smokeless Fuels*^(a) [21]. Previamente, se demostró la efectividad de dicha resina como aglomerante para la preparación de briquetas de carbón [16].

^(a) *Coalite Smokeless Fuels* una importante empresa ubicada en Bolsover (Reino Unido) dedicada a la producción de “Coalite”, combustible para uso doméstico, y a la manufactura de diversos productos químicos obtenidos a partir de carbón.

En la Figura 4.1 se muestra un esquema del proceso “Coalite” (Extraído de [16]):

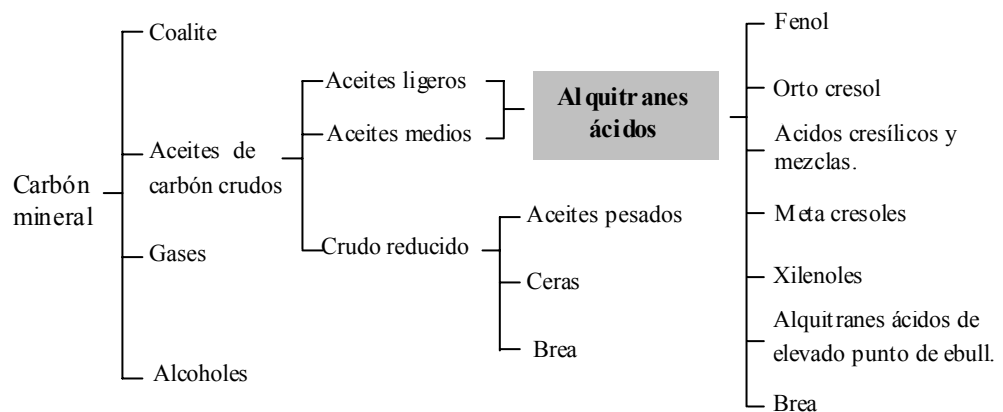


Figura 4.1.- Diagrama del proceso *Coalite* (Bolsover-Reino Unido).

Tanto la resina como las briquetas conformadas con este aglomerante han sido preparadas en la Universidad de Strachclyde (Department of Pure & Applied Chemistry, Fuel Chemistry Group), fruto de una cooperación entre la Universidad de Alicante con dicho centro enmarcada dentro del proyecto “New coal tar-derived products with added value” financiado por la Comunidad Europea del Carbón y el Acero (CECA contrato N° 7220-PR/043).

En este capítulo se han analizado una serie de variables del proceso de preparación de estas briquetas sobre la capacidad de reducción de NO_x , como son el porcentaje de potasio introducido y la temperatura de pirólisis. Los resultados han sido comparados con los obtenidos con muestras preparadas sin aglomerante y con pellets de carbón y potasio aglomerados con ácidos húmicos según el procedimiento desarrollado previamente en este laboratorio [5,14]. Esto ha permitido obtener información sobre el papel que juega el aglomerante en la actividad y selectividad de los materiales conformados respecto a las mezclas carbón/potasio sin aglomerante.

El interés de este estudio, por lo tanto, es triple:

- (i) Estudiar la posibilidad de preparar briquetas de carbón y potasio efectivas para la reducción de NO_x empleando resina de fenol formaldehído obtenida a partir de alquitrán de carbón como aglomerante, lo que podría abrir nuevos mercados para estos productos, hasta ahora infrautilizados, del proceso *Coalite* [16].
- (ii) Comparar la efectividad de estas briquetas con la de pellets conformados con ácido húmico.
- (iii) Analizar la influencia que tienen los aglomerantes en cuanto a la reactividad y selectividad de los materiales conformados respecto a mezclas potasio/carbón sin aglomerar.

2.- EXPERIMENTAL.

2.1. Preparación y caracterización de las muestras.

Se han preparado briquetas empleando un carbón bituminoso alto en volátiles A denominado A3 (con 7,7% en peso de cenizas) y resina de fenol formaldehído como aglomerante. En la Tabla 4.1 se resume la composición del alquitrán ácido empleado para preparar la resina (extraído de [16]):

Tabla 4.1. Composición del alquitrán ácido usado en la preparación de resina de fenol formaldehído.

Compuesto	% peso
Fenol	17,4
<i>o</i> -Cresol	17,5
<i>m</i> -Cresol	14,5
<i>p</i> -Cresol	11,5
<i>o</i> -Etilfenol	2,1
<i>m</i> -Etilfenol	4,6
3,5-Dimetilfenol	15,9
2,5-Dimetilfenol	2,7
3,4-Dimetilfenol	2,8
<i>p</i> -etilfenol	1,4
2,6-Dimetilfenol	1,5
3,4-Dimetilfenol	2,7
2,4,5-trimetilfenol	3,1
2,3,5-Trimetilfenol	2,3

La resina ha sido obtenida por condensación del componente fenólico con formaldehído empleando KOH como catalizador. La relación molar formaldehído:alquitrán se ha mantenido constante (1,5:1,0) en todos los casos, habiéndose estimado que 1 mol de alquitrán equivale a 100 gramos aproximadamente de este material [16]. La cantidad de KOH utilizada para catalizar la condensación se ha modificado para que el contenido de potasio final en cada briqueta sea el deseado, habiéndose preparado briquetas con porcentajes finales de catalizador que oscilan entre el 2,8 y el 20,4% en peso.

Para preparar las briquetas se ha mezclado el carbón y la resina, empleando un 10% en peso de aglomerante. La mezcla ha sido conformada en una prensa hidráulica durante 10 segundos a una presión de 14 MPa. A continuación, las briquetas han sido pirolizadas individualmente en flujo de N₂ a 500 o 700°C en un horno de cuarzo

empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La nomenclatura de las briquetas incluye el nombre del carbón A3, el porcentaje en peso de potasio tras la pirólisis, las letras “FF” para indicar que la briketa ha sido conformada con resina de fenol formaldehído y la temperatura de pirólisis.

También se han preparado pellets de carbón y potasio siguiendo el procedimiento general descrito en la sección 1.2 del tercer capítulo de la memoria. Dicho procedimiento consiste en impregnar el carbón A3 con una disolución comercial de ácidos húmicos (1,2 ml/g_{carbón}), añadiendo el mínimo volumen adicional de agua para que el carbón quede totalmente cubierto de líquido. En dicho volumen adicional se han disuelto 0,17 g_{KOH}/g_{carbón} para incrementar la cantidad de catalizador introducida por el aglomerante. Tras agitar las mezclas durante 30 minutos, asegurando un mezclado homogéneo, se ha eliminado la mayor parte de la humedad en una estufa convencional a 110°C, se han conformado los pellets mediante extrusión, y éstos han sido pirolizados en un horno horizontal a 500 o 700°C durante dos horas en atmósfera inerte de nitrógeno. Las muestras se denominan A3-16,4-AH-500 y A3-16,8-AH-700 según se hayan pirolizado a 500 o 700 °C respectivamente. Al igual que en el caso de las briquetas, A3 hace alusión al carbón utilizado, 16,4 y 16,8 al porcentaje final de potasio respectivamente, y AH al empleo de ácido húmico como aglomerante.

Por último, se han preparado mezclas potasio/carbón sin aglomerante, impregnando el carbón A3 con diferentes disoluciones de KOH. Estas disoluciones se han preparado disolviendo en el mínimo volumen de agua la cantidad de hidróxido necesaria para obtener el porcentaje final de catalizador deseado en las muestras. Las cantidades empleadas han sido 0,04, 0,10 y 0,29 g_{KOH}/g_{carbón}. Todas las mezclas resultantes se han pirolizado a 500°C excepto la de mayor contenido en catalizador que ha sido pirolizada a dos temperaturas, 500 y 700°C respectivamente. La nomenclatura de estas muestras incluye el nombre del carbón A3, el porcentaje en peso de potasio tras la pirólisis y la temperatura de pirólisis.

La cantidad total de potasio tras la pirólisis se ha determinado en todas las muestras extrayendo el metal con una disolución de HCl 1M en un sistema de reflujo tipo Soxhlet, analizando la disolución resultante mediante ICP-AES. El porcentaje en peso de potasio superficial ha sido determinado mediante XPS, empleando un espectrómetro VG-Microtech Multilab.

El análisis elemental de las muestras se ha llevado a cabo mediante un equipo Carlo Erba, modelo EA 1108, determinándose los porcentajes de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno. Las cenizas han sido cuantificadas gravimétricamente, mediante quemado de las muestras en un horno a 650°C durante 12 horas.

La identificación de las diferentes especies de potasio en algunas muestras ha sido llevada a cabo mediante DRX, empleando un difractor de polvo 2002 Seifert, tal y como fue descrito en el tercer capítulo de la memoria.

Se han tomado fotografías de muestras seleccionadas mediante microscopía electrónica de barrido (x100 y x1500 aumentos), empleando un equipo JEOL modelo JSM-840. Previamente, las muestras han sido recubiertas de una fina película de oro para aumentar la conductividad eléctrica y evitar la acumulación de carga. En algún caso se ha prescindido de dicho recubrimiento para poder realizar un análisis elemental semicuantitativo de la superficie mediante EDX, por lo que se ha empleado el equipo HITACHI S-3000N. En este caso, se ha empleado un factor de x200 aumentos. Este equipo tiene la posibilidad de modificar la presión en la cámara de muestra, evitando los problemas asociados a la acumulación de carga en las muestras.

Las propiedades texturales de determinadas muestras han sido estudiadas mediante adsorción física de CO₂ a 273 K y N₂ a 77 K en un sistema volumétrico automático Autosorb-6, de Quantachrome. También se han realizado porosimetrías de mercurio en ciertos casos.

Por último, se ha estudiado la química superficial de ciertas muestras mediante ensayos de Desorción a Temperatura Programada en N_2 hasta $870\text{ }^\circ\text{C}$, empleando un flujo de gas de 620 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Estos ensayos se han realizado en el dispositivo experimental denominado R-AG, que consta de un reactor vertical acoplado a un sistema de analizadores de gases NDIR-UV.

2.2. Estudio de la reacción NO_x -carbón.

Los ensayos de reducción de NO_x se han llevado a cabo a 350°C y presión atmosférica en el dispositivo denominado R-AG, empleando una masa de muestra de $0,5$ gramos y una mezcla de gases con $0,2\%$ de NO_x y 5% de O_2 en nitrógeno como gas portador, siendo el flujo total de 620 ml/min . El calentamiento de las muestras hasta la temperatura de reacción se realiza en nitrógeno. La mayor parte de los ensayos se han prolongado dos horas ($\text{RI}_{2\text{h}}$). Sin embargo, también se han llevado a cabo Reacciones Isotermas de larga duración (RI_d), prolongadas durante el tiempo suficiente para asegurar el consumo total de las muestras, quedando sólo el residuo de cenizas.

Finalmente, se han realizado balances de oxígeno llevando a cabo nuevas $\text{RI}_{2\text{h}}$ con determinadas muestras en el dispositivo denominado R-AG/CQ, consistente en un reactor acoplado a un cromatógrafo de gases para la determinación de CO_2 , N_2O , O_2 , N_2 y CO y a un analizador de quimiluminiscencia para NO y NO_2 . En estos ensayos se ha empleado una corriente gaseosa de la misma concentración que la utilizada en los ensayos realizados en el dispositivo R-AG, con un flujo total de 100 ml/min y una masa de muestra de $0,3$ gramos. El uso de este dispositivo ha puesto de manifiesto que la emisión de N_2O es despreciable en todos los casos estudiados.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización de las muestras.

En la Tabla 4.2 se resume la nomenclatura de todas las muestras empleadas en este capítulo, su análisis elemental, la cantidad total de potasio y el porcentaje de cenizas. Con fines comparativos, también se han incluido los datos correspondientes al carbón A3 utilizado en la preparación de las muestras y de sus correspondientes carbonizados a 500 y 700 °C, denominados A3-500 y A3-700 respectivamente.

Tabla 4.2. Nomenclatura y caracterización de las muestras.

Nomenclatura	Porcentajes					Cenizas (% en base seca)
	K	N	C	H	S	
A3	*	1,7	82,1	1,2	0,7	7,7
A3-500	*	2,4	75,5	2,5	0,1	10,5
A3-700	*	1,5	78,4	1,0	0,2	13,4
A3-2,8-FF-500	2,8	2,0	71,8	2,6	1,2	15,9
A3-6,1-FF-500	6,1	-	-	-	-	16,6
A3-16,5-FF-500	16,5	1,3	50,1	2,3	0,0	36,7
A3-3,4-FF-700	3,4	1,5	74,7	1,1	0,8	17,4
A3-5,0-FF-700	5,0	1,6	73,1	1,1	1,3	18,6
A3-20,4-FF-700	20,4	1,3	51,6	1,2	0,7	40,2
A3-16,4-AH-500	16,4	1,3	55,4	2,2	0,5	30,8
A3-16,8-AH-700	16,8	1,9	59,0	1,6	1,0	31,8
A3-2,7-500	2,7	2,0	71,5	2,6	0,7	16,2
A3-5,7-500	5,7	1,8	66,6	2,2	0,6	21,4
A3-18,3-500	18,3	1,2	52,4	1,7	0,5	36,3
A3-18,5-700	18,5	1,7	58,7	1,2	0,2	40,4

* No mensurable.

Tal y como se observa en la Tabla, los porcentajes de potasio en las muestras aumentan proporcionalmente a la cantidad de KOH utilizada en su preparación. Esto parece indicar que no hay pérdida apreciable de catalizador durante el tratamiento de pirólisis.

Por otra parte, tal y como se deduce de los datos incluidos la Tabla 4.2, el potasio contribuye notablemente al incremento del porcentaje de cenizas de las muestras, observándose la existencia de una relación entre dichas cenizas y las cantidades finales de potasio.

3.2. Reacciones Isotermas de dos horas.

En la Figura 4.2 se presentan los porcentajes de reducción de NO_x y O_2 durante las $\text{RI}_{2\text{h}}$ realizadas con la serie de briquetas preparadas con la resina de fenol formaldehído como aglomerante pirolizadas a 500°C . Para llevar a cabo los ensayos y, puesto que el tamaño de las briquetas es mayor que el reactor utilizado, éstas se han fragmentado empleándose partículas con diámetros medios comprendidos entre 0,2 y 1,2 mm.

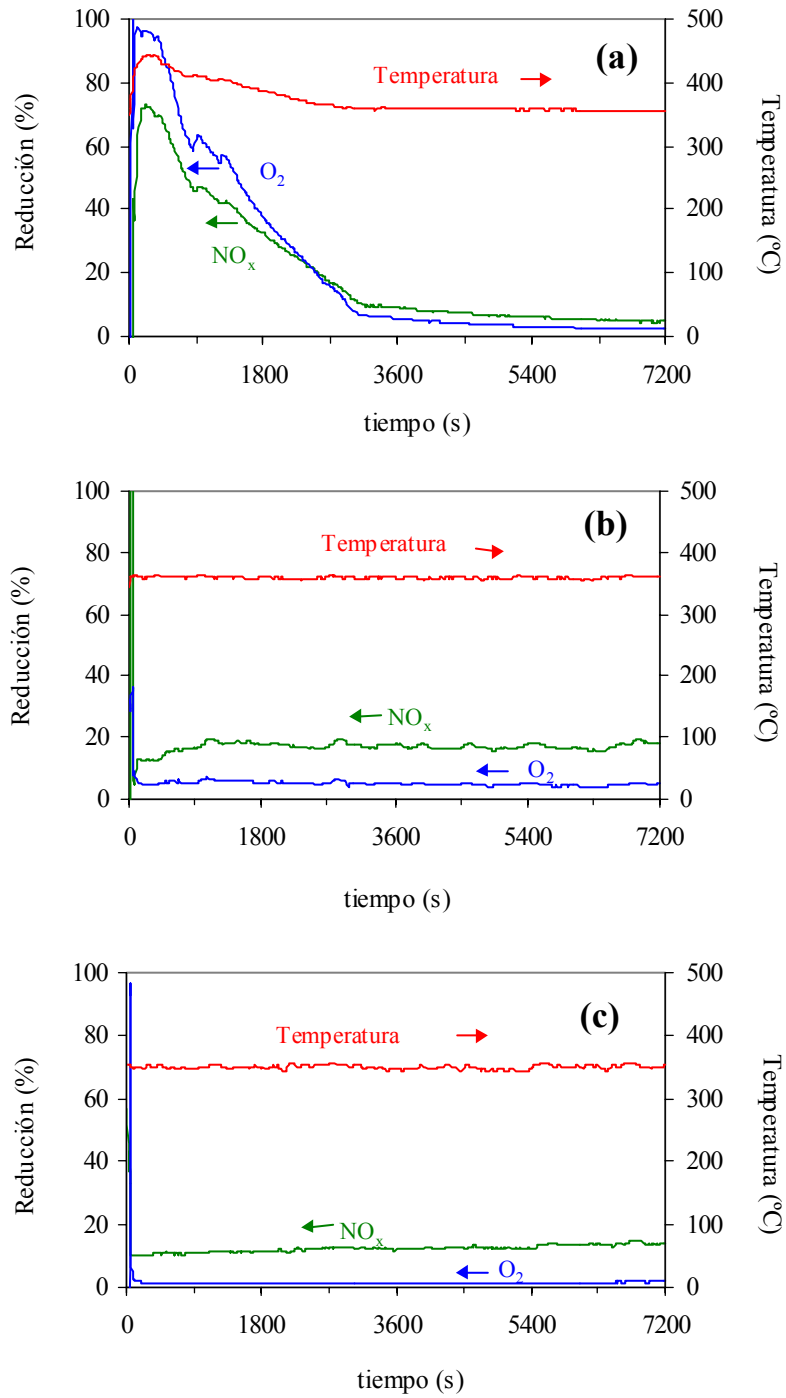


Figura 4.2. Reducción de NO_x y O₂ (%) durante las RI_{2h} llevadas a cabo con las briquetas (a) A3-2,8-FF-500, (b) A3-6,1-FF-500 y (c) A3-16,5-FF-500.

Tal y como se pone de manifiesto en la Figura 4.2a, durante el ensayo realizado con la muestra con el menor porcentaje de potasio (A3-2,8-FF-500), se observa un aumento incontrolado de la temperatura de hasta 100°C al comienzo de la reacción, estabilizándose a la temperatura original tras 45 minutos aproximadamente. Este incontrolado aumento de la temperatura, debido a la exotermicidad de la reacción de combustión, está claramente asociado con un elevado consumo de oxígeno y una alta reducción de NO_x .

Las briquetas con porcentajes de potasio mayores (A3-6,1-FF-500 y A3-16,5-FF-500) no presentan este comportamiento. Sólo en el caso de la muestra A3-6,1-FF-500 (Figura 4.2b) se observa un ligero aumento de 10°C cuando la mezcla de gases reactiva se introduce en el reactor, manteniéndose a esta temperatura durante el resto del experimento.

Es importante resaltar que, al aumentar el porcentaje de catalizador que contienen las muestras, la conversión de NO_x se ve claramente favorecida respecto a la combustión con oxígeno [14] y que, en los ensayos realizados con las dos muestras con mayores porcentajes de potasio (6,1 y 16,5%), los niveles de reducción de NO_x se mantienen constantes durante las dos horas de experimento.

En la Tabla 4.3 se resumen las cantidades de NO_x reducidas, los grados de quemado, las selectividades y las relaciones CO/CO_2 durante las RI_{2h} llevadas a cabo con estas tres briquetas y con el resto de muestras estudiadas. En el caso de las muestras conformadas con ácido húmico se ha comprobado que los resultados que se obtienen son similares si los ensayos de reactividad se llevan a cabo con los pellets originales o molturados en partículas de 0,2-1,2 mm de diámetro medio.

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos a partir de las RI_{2h} .

MUESTRA	NO_x reducido ($\mu\text{mol/g}_{\text{muestra}}$)	Quemado (%)	S_{2h}	CO/CO ₂
A3-500	1496 ^a	36,8	0,03	0,71
A3-700	287	3,1	0,06	0,35
A3-2,8- FF -500	2572 ^a	84,2	0,02	0,21
A3-6,1- FF -500	2001 ^b	24,0	0,05	0,11
A3-16,5- FF -500	1529	2,4	0,39	<0,01
A3-3,4- FF -700	2565 ^a	83,0	0,01	0,05
A3-5,0- FF -700	1197	8,1	0,09	0,04
A3-20,4- FF -700	1052	1,6	0,44	<0,01
A3-16,4-AH-500	1453	0,9	>1	0,02
A3-16,8-AH-700	1089	0,1	>1	<0,01
A3-2,7-500	1978 ^a	54,4	0,02	0,22
A3-5,7-500	2677 ^a	83,3	0,02	0,09
A3-18,3-500	2464	4,8	0,31	<0,01
A3-18,5-700	2187	2,7	0,49	0,03

^a La temperatura aumenta incontroladamente durante la reacción.

^b La temperatura durante la reacción aumenta ligeramente.

En referencia al efecto del potasio, los ensayos revelan que todas las muestras con bajos porcentajes de catalizador (A3-2,8-FF-500, A3-3,4-FF-700 y A3-2,7-500), independientemente del método de preparación, muestran un aumento incontrolado de la temperatura durante la reacción y, como consecuencia, alcanzan elevados porcentajes de quemado. Sin embargo, las preparadas con porcentajes intermedios de potasio presentan comportamientos dispares. En el ensayo realizado con la muestra A3-5,7-500 (sin aglomerante) se observa aumento incontrolado, mientras que en los realizados con las briquetas conformadas con resina de fenol formaldehído no se produce este efecto (A3-5,0-FF-700) o el aumento es de tan solo unos pocos grados centígrados (A3-6,1-FF-500), tal y como ya se ha comentado. Finalmente, ninguna de las muestras con porcentajes de potasio elevados muestran aumento alguno de la temperatura, presentando conversiones

de NO_x constantes durante las dos horas de reacción y alcanzando bajos grados de quemado que en ningún caso superan el 5%. Como tendencia general, tanto el quemado como las cantidades de NO_x reducidas disminuyen con el contenido en potasio.

Es interesante comparar el comportamiento de las muestras con menores porcentajes de potasio con el de los pirolizados A3-500 y A3-700. Tal y como se observa en la Tabla 4.3, tanto las cantidades de NO_x reducidas como los grados de quemado alcanzados son mayores en las muestras con bajos contenidos de catalizador. Esto, junto con las observaciones previas hechas en referencia al efecto del porcentaje de catalizador, parece indicar que el potasio en pequeñas cantidades aumenta la reactividad respecto a la de los pirolizados, pero, al aumentar el porcentaje de catalizador, disminuye progresivamente tanto la capacidad de reducir NO_x como el quemado, lo que resulta beneficioso atendiendo al aumento de la selectividad. El aumento de la reactividad de las muestras con bajos porcentajes de potasio respecto a los pirolizados podría ser debido, tal y como apuntan M.J. Illán y col. [2] para la reacción NO-carbón catalizada por potasio en ausencia de oxígeno, al incremento de sitios activos sobre los que puede quimisorberse el NO, etapa inicial de la reacción NO-carbón. Sin embargo, la disminución de la reactividad con el aumento de porcentaje de catalizador no ha sido explicada satisfactoriamente. Esta podría deberse, en concordancia con lo observado por F. Kapteijn y col. en el caso de la reacción NO-carbón catalizada por K_2CO_3 [22], a que, tal y como sugieren estos autores, con altos porcentajes de potasio se previene el ataque directo de los gases oxidantes a los sitios activos del carbón. En este sentido, resulta muy significativa la siguiente fotografía de la muestra A3-18,3-500 tomada mediante microscopia electrónica de barrido (x200 aumentos) sin emplear recubrimiento metálico para poder realizar el análisis elemental de la superficie mediante EDX.

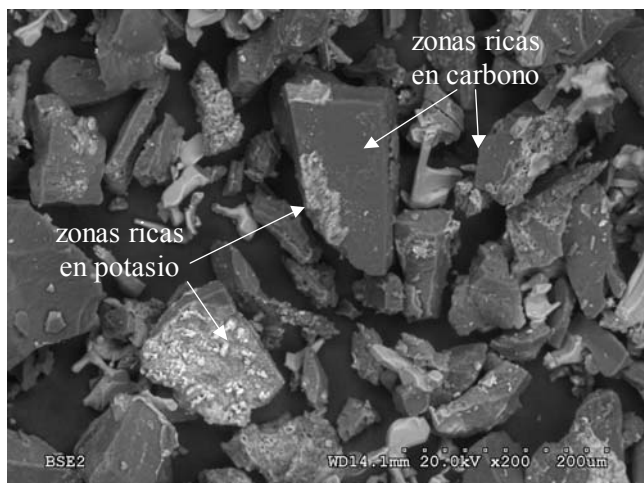


Figura 4.3. Fotografía tomada mediante SEM (x200) de la muestra A3-18,3-500.

En la fotografía se observan con claridad las partículas que componen la muestra. En dichas partículas se aprecian áreas oscuras compuestas principalmente de carbón, según el análisis elemental semicuantitativo de la zona ($\sim 56\%C$, $\sim 25\% O$ y $\sim 14\%K$). Sin embargo, sobre las partículas se observan zonas más claras correspondientes a depósitos ricos en potasio. El análisis superficial de esta muestra realizado mediante XPS indica que contiene un porcentaje total de potasio en superficie del 30,2 %. Estas observaciones están en concordancia con el postulado efecto “protector” que ejerce el potasio sobre el carbón cuando se emplean altos porcentajes de catalizador.

El efecto beneficioso del potasio para la reacción NO_x -carbón también se pone en evidencia al analizar la relación de productos CO/CO_2 (Tabla 4.3) emitidos durante las RI_{2h} . La disminución de esta relación es importante por dos motivos: (i) la conocida toxicidad del CO y (ii) el aprovechamiento del carbón es mayor si se produce CO_2 . Tal y como se observa en la Tabla 4.3, la relación CO/CO_2 disminuye al aumentar el porcentaje de catalizador, alcanzándose relaciones sumamente bajas con altos contenidos de potasio. Estos resultados están en concordancia con el conocimiento que se tiene de las reacciones

de gasificación de carbón con oxígeno, donde CO y CO₂ son productos primarios durante la oxidación de carbón. Existe una hipótesis bastante aceptada de que el CO se genera en carbonos situados en los límites de los planos grafiticos y el CO₂ en sitios inorgánicos [23,24].

Respecto a la selectividad durante las RI_{2h}, hay que señalar que las muestras con los mayores porcentajes de catalizador presentan unos valores muy satisfactorios, teniendo en cuenta que las condiciones de reacción utilizadas (0,2%NO_x y 5%O₂) son comparables a las que presentan las corrientes de post-combustión. A excepción de las dos muestras conformadas con ácido húmico, los valores alcanzados por el resto de muestras con altos porcentajes de potasio oscilan entre 0,31 y 0,44, muy prometedores considerando que la concentración de O₂ es 25 veces superior a la de NO_x. Las muestras conformadas con ácido húmico muestran valores de selectividad superiores a uno, lo que indica que gran parte del oxígeno procedente de la reducción de NO_x y del O₂ está quedando acumulado en las muestras, sin evolucionar como CO o CO₂.

Para analizar el efecto del aglomerante sobre el comportamiento de las muestras, es interesante comparar los resultados obtenidos con muestras con porcentajes de potasio similares y carbonizadas a la misma temperatura, pudiéndose concluir que aquéllas preparadas con aglomerante son menos reactivas que las que no han sido conformadas. Del mismo modo, comparando muestras homólogas conformadas con ácido húmico y resina de fenol formaldehído, se observa que aunque las cantidades de NO_x reducidas en ambos casos son similares, los grados de quemado y, sobretudo, la selectividad que presentan son diferentes, alcanzando valores incluso superiores a 1 en las que contienen ácido húmico. Esto pone claramente de manifiesto que los aglomerantes están modificando la reactividad de las muestras, disminuyéndola respecto a las que no contienen aglomerante y alterándola de modo diferente según la naturaleza del mismo. A esta influencia del aglomerante se le prestará especial atención más adelante.

Otro aspecto que resulta interesante analizar es la influencia de la temperatura de pirólisis sobre la reactividad. Debido al incontrolado aumento de la temperatura durante los ensayos realizados con las muestras con bajos contenidos en potasio y, en determinados casos, también en algunas con porcentajes intermedios, el efecto de la temperatura de pirólisis sólo puede ser correctamente evaluado en base a los resultados obtenidos a partir de las muestras con altos porcentajes de catalizador. Comparando estas muestras, se observa que las pirolizadas a 700°C presentan una menor reactividad que las pirolizadas a 500 °C, puesta de manifiesto por grados de quemado inferiores y menores cantidades de NO_x reducidas. Esto está en concordancia con los resultados previos obtenidos por A.García y col. al estudiar la reducción de NO en ausencia de oxígeno con briquetas de carbón y potasio conformadas con ácido húmico así como con pirolizados sin catalizador [25].

A modo de resumen de las observaciones hechas a partir de los datos de la Tabla 4.3, se puede concluir que (i) el potasio aumenta la reactividad de las muestras respecto a los correspondientes pirolizados sin catalizador a la temperatura estudiada, (ii) el aumento del porcentaje de potasio aumenta la selectividad hacia la reducción de NO_x frente a la combustión con oxígeno y disminuye la reactividad de las muestras, (iii) al aumentar la temperatura de pirólisis disminuye la reactividad de las mismas y (iv) la utilización de aglomerantes disminuye la reactividad respecto a la de las muestras sin conformar. Entre estas tres variables analizadas (porcentaje de catalizador, temperatura de pirólisis y utilización de aglomerante) la más determinante es la cantidad de potasio, siendo las muestras más interesantes las que contienen los mayores porcentajes de catalizador. Por esta razón, se han seleccionado las seis muestras con 16-20% de potasio para llevar a cabo Reacciones Isotermas de larga duración.

3.3.Reacciones Isotermas de larga duración.

En la Figura 4.4 se presentan los porcentajes de reducción de NO_x a 350°C en función del tiempo de reacción durante las RI_{id} , distinguiéndose entre las muestras pirolizadas a 500°C (Figura 4.4a) y las pirolizadas a 700°C (Figura 4.4b).

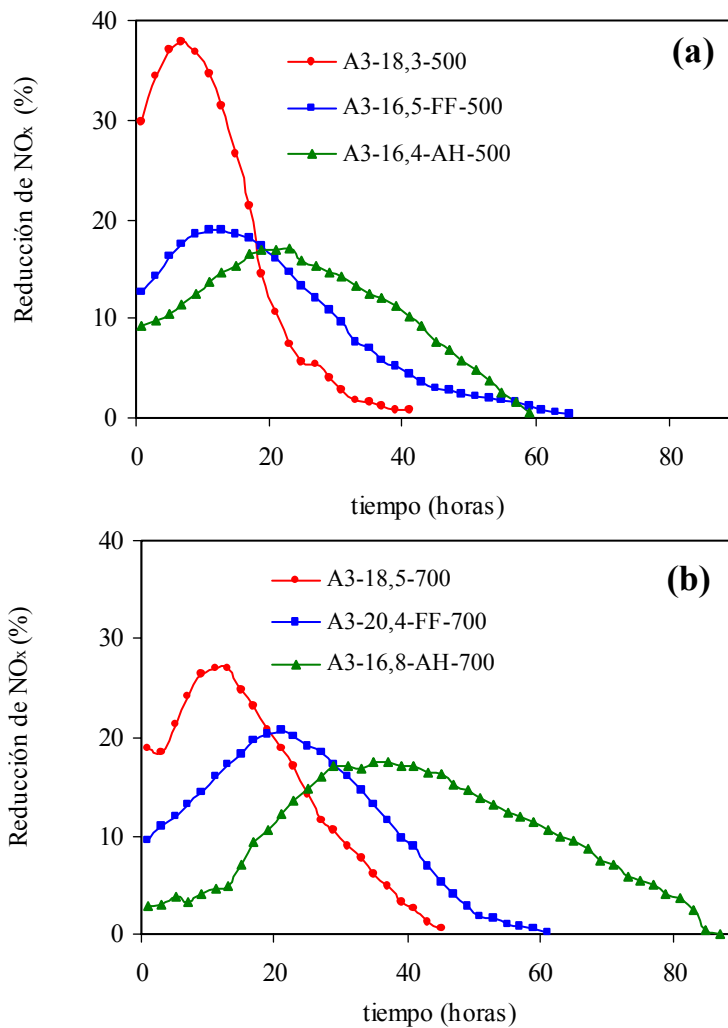


Figure 4.4. Reducción de NO_x durante las RI_{id} llevadas a cabo a 350°C con las muestras con altos contenidos de potasio (a) pirolizadas a 500°C y (b) pirolizadas a 700°C .

Como tendencia general, se pueden distinguir tres regiones:

- (i) En una primera etapa, la actividad aumenta con el tiempo hasta alcanzar un nivel máximo. La duración y la pendiente de la curva de reducción de NO_x en esta etapa es diferente para cada muestra, siendo claramente más pronunciada en las muestras sin aglomerante. Por el contrario, las muestras conformadas con ácido húmico son las que tienen la etapa de aumento de la actividad más prolongada. Del mismo modo, en los ensayos realizados con las muestras pirolizadas a 500°C , el tiempo de duración de esta etapa es menor que en el caso de las muestras homólogas pirolizadas a 700°C . En el caso de la muestra A3-16,8-AH-700 llama la atención la presencia de un intervalo inicial de tiempo en el que la reducción de NO_x se mantiene en un valor aproximadamente constante.
- (ii) En una segunda etapa, se alcanza un valor de reducción de NO_x máximo que se mantiene constante durante un cierto periodo de tiempo. Este nivel también es diferente para cada muestra. Comparando muestras pirolizadas a la misma temperatura, se observa que las mayores reducciones las alcanzan las muestras sin aglomerante, mientras que los menores niveles son obtenidos con las muestras conformadas con ácido húmico.
- (iii) En una tercera etapa, la actividad disminuye progresivamente hasta que la muestra se consume por completo. El tiempo de vida de las muestras también depende del proceso de preparación, presentando la menor duración las muestras sin aglomerante.

Estos resultados están en concordancia con las conclusiones obtenidas a partir de las $\text{RI}_{2\text{h}}$, es decir, las muestras sin conformar son más reactivas que el resto, lo que se pone de manifiesto por una cinética de reacción más rápida. Por el contrario, los pellets conformados con ácido húmico son las muestras que se consumen más lentamente. Del

mismo modo, las muestras pirolizadas a 500°C muestran una cinética más rápida que las pirolizadas a 700°C.

Además de la información obtenida de la Figura 4.4, resulta interesante de cara a la utilización en aplicaciones reales de estos materiales, la cuantificación de las cantidades de NO_x reducidas en cada ensayo. Estos datos, así como la selectividad media durante los experimentos, se incluyen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Cantidades de NO_x reducidas y selectividad media en las RI_{id}.

MUESTRA	gNO _x /g _{muestra}	gNO _x /g _{muestra libre de cenizas}	S _{media}
A3-16,5-FF-500	1,3	2,1	0,41
A3-16,4-AH-500	1,5	2,3	0,43
A3-18,3-500	1,3	2,0	0,41
A3-20,4-FF-700	1,4	2,3	0,46
A3-16,8-AH-700	2,0	2,9	0,58
A3-18,5-700	1,3	2,1	0,44

Según estas estimaciones se pueden eliminar entre 1,3 y 2,0 gramos de NO_x por gramo de muestra. Resulta significativo que, a pesar de las diferencias observadas en la Figura 4.4, las cantidades globales de NO_x eliminadas y la selectividad media son muy similares en todos los ensayos, a excepción de la muestra A3-16,8-AH-700 que presenta valores algo superiores al resto. Es decir, a pesar de las distintas cinéticas de reacción seguidas por las muestras, la proporción global O₂/NO_x consumida y, por lo tanto, la selectividad media, es equivalente en la mayor parte de los casos. Esto parece indicar que la cantidad de potasio es el parámetro que condiciona la selectividad global, mientras que, a igualdad de contenido en potasio, la cinética de reacción está regulada por otra u otras variables como son la temperatura de pirólisis o la presencia de aglomerante. Es importante señalar que la selectividad se mantiene elevada y aproximadamente constante en todos los casos durante la mayor parte de vida de las muestras, lo que es sumamente

importante para futuras aplicaciones. A este aspecto y a otros relacionados con el comportamiento de las muestras durante las RI_{ld} se les prestará especial atención en el siguiente capítulo de la memoria.

3.4. Efecto del aglomerante en la reactividad.

Muchas de las conclusiones extraídas a partir de las RI_{2h} y RI_{ld} resultan coherentes con los resultados previos obtenidos por otros autores. Así, por ejemplo, la influencia que tiene el potasio sobre la reactividad y selectividad de las muestras está en concordancia con los resultados previos obtenidos por A. García y col. [14] al estudiar la reacción NO_x -carbón en presencia de O_2 utilizando briquetas de carbón y potasio conformadas con ácido húmico. Del mismo modo, también ha sido descrita la disminución de la reactividad de carbonizados con y sin potasio al aumentar la temperatura de pirólisis tanto frente a NO [25] como en mezclas NO_x/O_2 [26]. Sin embargo, no se han descrito en la literatura diferencias de reactividad de materiales carbonosos frente a mezclas NO_x/O_2 por el hecho de utilizar aglomerantes para su conformación, de ahí que en este estudio se haya optado por profundizar en este aspecto.

A modo de ejemplo, en la Figura 4.5 se muestran seis fotografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido de las tres muestras originales (previo a la reacción) con elevados porcentajes de potasio y pirolizadas a $500^\circ C$. Las tres fotografías de la izquierda han sido tomadas utilizando un factor de 100 aumentos, lo que permite ver las partículas que componen las muestras, si es el caso. Las tres de la derecha han sido tomadas con una ampliación de 1500 aumentos, factor que permite ver la superficie de una de estas partículas. En este caso sí se ha empleado recubrimiento de oro.

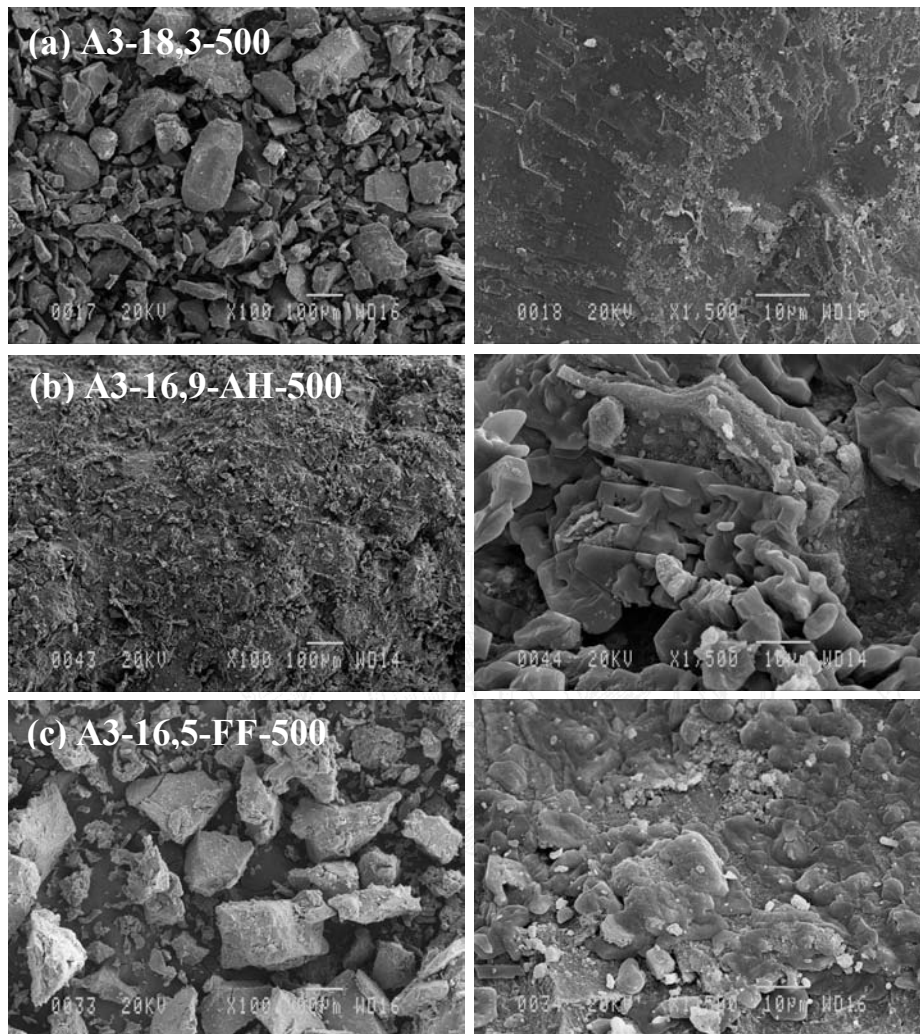


Figura 4.5. Fotografías tomadas mediante SEM de las tres muestras con elevados contenidos de potasio pirolizadas a 500°C. (Izda. x100 aumentos; Dcha. x1500 aumentos).

En la Figura 4.5a tomada a 100 aumentos, correspondientes a la muestra sin aglomerar A3-18,3-500, se observan claramente las partículas que componen la muestra. Al aumentar la imagen hasta 1500 aumentos se puede apreciar la superficie carbonosa de una de estas partículas. Sin embargo, en la Figura 4.5b tomada a 100 aumentos,

correspondiente a un pellet de la muestra A3-16,4-AH-500, se observa una superficie irregular sin poderse apreciar las partículas de carbón debido al cubrimiento del aglomerante. En la imagen de la derecha (x1500) se aprecian formaciones irregulares que parece razonable pensar que correspondan a dicho aglomerante.

En el caso de la briqueta molturada que se ha preparado con resina de fenol formaldehído (Figura 4.5c), parece que quedan restos que podrían corresponder al aglomerante.

Para analizar las diferencias observadas entre la reactividad de las muestras sin aglomerante y las que sí han sido conformadas con resina de fenol formaldehído o con ácido húmico y, en vista a la diferente topografía que presentan, se han considerado tres posibles causas que podrían explicar las diferencias de reactividad: (i) que el aglomerante afecte al estado del potasio en las muestras (especie química y/o distribución), (ii) que el aglomerante afecte a la porosidad de las muestras o (iii) que el aglomerante modifique la química superficial del carbón. No se han considerado otras causas relacionadas con la composición global de las muestras, debido a que en el análisis elemental mostrado en la Tabla 4.2 no se observan diferencias significativas que consigan explicar las tendencias de reactividad.

Los análisis mediante DRX de las especies cristalinas presentes en las muestras originales con elevados contenidos de potasio ponen de manifiesto la presencia de K_2SO_4 y $KHCO_3$ en todas las muestras sin aglomerante y con resina de fenol formaldehído. La formación de K_2SO_4 se produce por reacción durante la etapa de pirólisis entre el potasio introducido como KOH y el azufre presente originalmente en el carbón (especialmente como yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)). La carbonatación del precursor del catalizador puede haber ocurrido también durante la etapa de pirólisis o al exponer las muestras a la atmósfera. Cabe destacar que en todos los casos estas especies dan pequeñas señales. En el caso de las muestras conformadas con ácido húmico, no se observan estas especies. Sin embargo,

tanto el K_2SO_4 como el $KHCO_3$ fueron identificados por A.García y col. [14] en un estudio previo en el que se estudiaron briquetas preparadas con el carbón A3 y ácido húmico como aglomerante, por lo que no puede descartarse la presencia de estas especies en los pellets estudiados en esta memoria.

La caracterización mediante DRX, por lo tanto, no permite distinguir diferencias que puedan explicar razonablemente la diferente reactividad de las muestras con y sin aglomerante.

Para analizar cómo está distribuido el catalizador sobre la matriz carbonosa, en la Tabla 4.5 se resumen los contenidos de potasio superficiales determinados mediante XPS de las muestras con elevados contenidos de potasio. También se ha incluido la relación $K_{\text{superficial}}/K_{\text{total}}$ a partir de las cantidades totales de metal determinadas mediante ICP-AES.

Tabla 4.5. Porcentajes de potasio superficial determinados mediante XPS.

MUESTRA	$K_{\text{superficial}}$ (%)	$K_{\text{superficial}}/K_{\text{total}}$
A3-16,5- FF-500	27,9	1,69
A3-16,4-AH-500	27,5	1,68
A3-18,3-500	30,2	1,65
A3-20,4-FF-700	39,3	1,93
A3-16,8-AH-700	33,0	1,96
A3-18,5-700	36,8	1,99

Todas las muestras presentan acumulación de potasio en su superficie, puesto que las cantidades determinadas mediante XPS son, en todos los casos, superiores a los porcentajes totales de catalizador determinados mediante ICP-AES. Esto está en concordancia con lo observado por A. García y col. en muestras preparadas con carbón,

KOH y ácidos húmicos [14]. Esta acumulación es mayor en el caso de las muestras pirolizadas a 700 °C que en las pirolizadas a 500°C, lo que podría estar relacionado con la menor reactividad y mayor selectividad de las pirolizadas a 700°C (ver Tabla 4.5). Sin embargo, al margen de esta relación entre la distribución del potasio en las muestras y la temperatura de pirólisis, no se observa otra relación entre la reactividad de las muestras y la cantidad de potasio superficial. Así, por ejemplo, las muestras A3-16,4-AH-500 y A3-18,3-500 tienen cantidades de potasio superficial equivalentes (27,9% y 30,2 % respectivamente) y, sin embargo, los perfiles de reducción de NO_x mostrados en las RI_d son muy diferentes. Según estos resultados, la distribución superficial del catalizador tampoco permite explicar las diferencias de reactividad observadas entre las seis muestras con altos porcentajes de potasio.

Para analizar el efecto de la porosidad, se han llevado a cabo isoterma de adsorción de N₂ y CO₂ con las seis muestras con elevados porcentajes de catalizador. Las áreas superficiales aparentes, incluidas en la Tabla 4.6, se han determinado aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich a los puntos experimentales de ambas isoterma.

Tabla 4.6. Áreas superficiales determinadas mediante adsorción de N₂ y CO₂.

MUESTRA	SN ₂ DR (m ² /g)	SCO ₂ DR (m ² /g)
A3-16,5-FF-500	*	314
A3-16,4-AH-500	*	422
A3-18,3-500	*	300
A3-20,4-FF-700	*	*
A3-16,8-AH-700	*	*
A3-18,5-700	*	120

* No mensurable.

El área determinada mediante adsorción de N_2 a 77K es despreciable, al igual que se observó previamente en briquetas de carbón aglomeradas con ácido húmico [14]. El CO_2 , sin embargo, presenta valores nulos en las muestras que contienen aglomerante y que han sido pirolizadas a 700°C. Las menores áreas de las muestras pirolizadas a 700°C podrían estar relacionadas con la mayor acumulación de potasio en la superficie. Resulta razonable pensar que dicha acumulación sea responsable del bloqueo total o parcial de la posible porosidad de la matriz carbonosa (hay que tener en cuenta que el pirolizado A3-700 tiene un área de CO_2 de 370 m^2/g).

Comparando las áreas superficiales de CO_2 de las muestras pirolizadas a 500°C, bastante similares a las del correspondiente pirolizado A3-500 (302 m^2/g), se puede concluir que esta variable tampoco permite explicar las diferencias de reactividad previamente observadas. Así, por ejemplo, la muestra A3-16,4-AH-500 es la que presenta la menor reactividad de las tres pirolizadas a 500 °C y, sin embargo, tiene un área ligeramente superior al resto. Para asegurar que la porosidad más ancha (en el rango de meso y macroporosidad) no afecta a la reactividad, se han llevado a cabo porosimetrías de mercurio con las muestras A3-18,3-500 y A3-16,5-FF-500, determinándose en ambos casos volúmenes similares en el intervalo de porosidad cuantificado por esta técnica .

Los datos de la Tabla 4.6, sin embargo, aunque no aportan evidencias inequívocas que permitan concluir que las muestras aglomeradas son menos reactivas que las no aglomeradas como consecuencia de la disminución de la porosidad, sí están en concordancia con la menor reactividad de las muestras pirolizadas a 700°C respecto a las pirolizadas a 500°C.

Para analizar si los aglomerantes afectan a la química superficial de las muestras, se han llevado a cabo ensayos de Desorción a Temperatura Programada con las seis muestras con elevados porcentajes de potasio. Las cantidades de CO y CO_2 evolucionadas durante estos tratamientos térmicos en atmósfera inerte están relacionadas

con la cantidad de oxígeno presente en las muestras en forma de grupos oxigenados [27]. A partir de dichas cantidades de CO y CO₂ evolucionadas se ha determinado el oxígeno total emitido, al que se denominará en lo sucesivo “*ocupación previa de oxígeno*”. Dicha cantidad se ha cuantificado según la expresión

$$\text{Ocupación previa de oxígeno} = (\mu\text{molCO/g}_{\text{muestra}})_{\text{emit.}} + (2 \cdot \mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{muestra}})_{\text{emit.}} \quad (1)$$

Estas cantidades de oxígeno emitidas, incluidas en la Tabla 4.7, parecen apuntar hacia la existencia de una relación entre la reactividad de las muestras y la cantidad de oxígeno que contienen originalmente en superficie. Así, por ejemplo, las muestras preparadas sin aglomerante, que son las que se consumen más rápidamente en las RI_{ld} y las que han mostrado la mayor reactividad en las RI_{2h}, también son las que emiten una mayor cantidad de grupos oxigenados durante las DTPs. El caso contrario es el de las muestras aglomeradas con ácido húmico, pues son las que presentan una cinética más lenta en las RI_{ld} y también las que menor cantidad de oxígeno emiten en la DTP. Esto resulta coherente con la idea de que los grupos oxigenados superficiales juegan un papel decisivo en las reacciones de gasificación [28-31].

Tabla 4.7. Ocupación previa de oxígeno en las muestras con elevados porcentajes de potasio.

MUESTRA	Ocupación previa de oxígeno ($\mu\text{mol/g}_{\text{muestra}}$)
A3-16,5- FF-500	7089
A3-16,4-AH-500	5732
A3-18,3-500	7900
A3-20,4- FF-700	6583
A3-16,8-AH-700	4820
A3-18,5-700	7423

Para profundizar en este aspecto y establecer una relación entre la ocupación previa de oxígeno y las mencionadas diferencias de reactividad observadas en las RI_{2h} y RI_{1d} , se han realizado balances de oxígeno durante las RI_{2h} realizadas en el dispositivo R-AG/CQ con muestras seleccionadas. Este dispositivo ha permitido descartar la emisión de N_2O , por lo que los balances de oxígeno se han realizado empleando la expresión (2). Tampoco se ha observado la formación de NO_2 en la mezcla reactiva por reacción de NO con O_2 en las condiciones experimentales empleadas en estos ensayos, de ahí que tampoco se haya considerado esta especie en dicha expresión (2).

$$O_{\text{acumulado}} = O_{\text{consumido}} - O_{\text{emitido}} \quad (2)$$

donde

$$O_{\text{consumido}} = (\mu\text{moles}NO_{x\text{cons.}}/g_{\text{muestr.}} + 2 \cdot \mu\text{moles}O_{2\text{cons.}}/g_{\text{muestr.}}) \text{ y}$$

$$O_{\text{emitido}} = (\mu\text{moles}CO_{\text{emit.}}/g_{\text{muestr.}} + 2 \cdot \mu\text{moles}CO_{2\text{emit.}}/g_{\text{muestr.}})$$

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de estos experimentos:

Tabla 4.8. Balances de oxígeno en RI_{2h} a 350°C llevadas a cabo con muestras seleccionadas.

MUESTRA	$O_{\text{consumido}}$ ($\mu\text{mol/g}$)	O_{emitido} ($\mu\text{mol/g}$)	$O_{\text{acumulado}}$ ($\mu\text{mol/g}$)	$O_{\text{acumulado}}^{(a)}$ (%)
A3-16,5- FF -500	3205	2358	846	26
A3-18,3-500	5932	5452	480	8
A3-20,4- FF -700	3015	1958	1057	35
A3-16,8-AH-700	1784	248	1536	86

$$^{(a)} O_{\text{acumulado}} (\%) = (O_{\text{acumulado}}/O_{\text{consumido}}) \cdot 100$$

Los datos indican que todas las muestras estudiadas acumulan oxígeno durante las reacciones de dos horas, lo que resulta coherente con la idea de que la etapa limitante de la velocidad de reacción a la temperatura de trabajo es la desorción de los grupos oxigenados superficiales. En realidad, se ha comprobado que la etapa limitante del proceso de gasificación catalizada por metales alcalinos es la ruptura del enlace carbono-carbono para emitir CO_2 y/o CO [32,33], principalmente a baja temperatura. Sin embargo, la acumulación observada en la muestra sin aglomerante estudiada y en las conformadas con resina de fenol formaldehído o con ácido húmico no es similar. La muestra que no contiene aglomerante, que es la que mostró la cinética más rápida, acumula el menor porcentaje de oxígeno (8%). El caso opuesto es el de la muestra aglomerada con ácido húmico estudiada, que es la que mayor porcentaje de oxígeno acumula (86%) mientras que es la que presenta la cinética más lenta. Las muestras conformadas con resina de fenol formaldehído presentan un comportamiento intermedio tanto en cuanto a la acumulación de oxígeno como a las cinéticas mostradas en las RI_{d} .

Resulta interesante la correlación observada entre el oxígeno acumulado durante estas $\text{RI}_{2\text{h}}$ y la ocupación previa de oxígeno determinada mediante DTP. En la Figura 4.5 se presenta dicha relación.

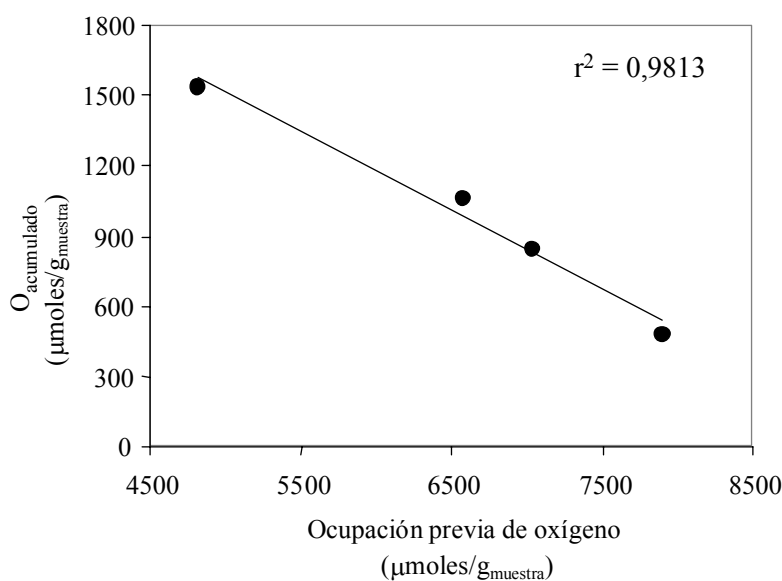


Figura 4.6. Correlación entre el oxígeno acumulado durante las RI_{2h} realizadas en el dispositivo R-CG/AQ y la ocupación previa de oxígeno.

Esta relación indica que cuanto mayor es la ocupación previa de oxígeno en las muestras, menor es la cantidad que se puede acumular en forma de grupos oxigenados durante la reacción. Esto es coherente con la idea de que la energía de desorción de los complejos oxigenados superficiales disminuye al aumentar el cubrimiento de la superficie [34]. Por lo tanto, si existe una población elevada de complejos oxigenados superficiales, la desorción durante la reacción para emitir CO_2 y, por lo tanto, la creación de nuevos sitios activos C_f con elevada afinidad hacia nuevas moléculas gaseosas oxidantes, será mas rápida [32,35].

Estas observaciones parecen apuntar que los aglomerantes están reduciendo la cantidad de grupos oxigenados originales de las muestras, lo que condiciona su reactividad. No es posible, sin embargo, deducir a partir de los ensayos hechos en este estudio cuales son los fenómenos concretos que motivan esto, aunque podrían estar

relacionada con las siguientes causas: (i) que la reactividad intrínseca de los aglomerantes estudiados sea menor que la del carbón o que (ii) durante la pirólisis, en la que ocurren simultáneamente complejos procesos de reestructuración tanto del carbón como de los aglomerantes, se produzcan interacciones carbón-aglomerante que impidan la formación de grupos oxigenados superficiales que en ausencia de ácido húmico y de resina sí ocurrirían.

4.- CONCLUSIONES.

A partir de este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- (i) Es posible emplear mezclas de carbón y potasio sin conformar o conformadas como briquetas o pellets aglomeradas con resina de fenol formaldehído o ácidos húmicos respectivamente, para reducir óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas ricas en oxígeno.
- (ii) Tanto en las muestras sin conformar como en las conformadas, el porcentaje de potasio afecta notablemente a la actividad, aumentándola respecto a los pirolizados sin catalizador y disminuyéndola progresivamente con el aumento de la cantidad de potasio. Esta disminución podría estar relacionada con un efecto protector de la superficie ejercido por el catalizador que disminuye el ataque directo de los gases a la superficie del carbón. Del mismo modo, la relación CO/CO₂ emitida disminuye notablemente con el aumento de la cantidad de catalizador.
- (iii) La selectividad también se ve notablemente afectada por el catalizador, siendo las muestras más selectivas las que contienen los mayores porcentajes estudiados (entre 16 y 20% de potasio). Con la muestra más selectiva (A3-16,8-AH-700), se

pueden eliminar hasta $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ en las condiciones empleadas en este trabajo.

- (iv) Las muestras pirolizadas a 500°C son más reactivas y menos selectivas que las pirolizadas a 700°C , aunque la influencia de esta variable es menos acusada que la del contenido en catalizador.
- (v) La presencia de aglomerante afecta a la actividad de las muestras, originando que la cinética de la reacción NO_x -carbón sea más lenta respecto a mezclas carbón/potasio homólogas sin aglomerar. Esta menor reactividad parece estar relacionada principalmente con la disminución de la cantidad inicial de grupos oxigenados.

5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [2] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [3] H. Juntgen y H. Kuhl en *Chemistry and Physics of Carbon* **22**, 145. P.A. Thrower. Ed. Marcel Dekker, Nueva York (1989).
- [4] S. Sato, Y. Yu-u, N. Mizuno y N. Iwamoto. *Appl. Catal.* **70** (1991).
- [5] 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).
- [6] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani, y L.R. Radovic *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [7] H. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* **78**, L1 (1991).

- [8] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1085 (1984).
- [9] T. Inui, T. Otowa y Y. Takegami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev.* **21**, 56, (1982).
- [10] 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).
- [11] M.J. Illán Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea, A. Linares Solano y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [12] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [13] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *SECAT* 97, 141, Jaca (España), (1997).
- [14] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [15] M.I. Alonso, A.F. Valdés, R.M. Martínez Tarazona y A.B. García. *Fuel Proc. Technol.* **75**, 85 (2002).
- [16] L.J. Thoms, C.E. Snape y D. Taylor. *Fuel* **78**, 1691 (1999).
- [17] Coal Industry (Patents) Ltd., Eur. Pat. 1988, 0284252 A1.
- [18] Yorkshire Dyeware (Patents) Ltd., GB Pat. 1962,1031723.
- [19] A.K. Sharma, B.P. Das, P.S.M. Tripathi. *Fuel Proc. Technol.* **75**, 201 (2002).
- [20] W.W. Wen, P.D. Bergman y A.W. Deurbrouck. *10th International Coal Preparation Congress* **63**, 119. Edmonton. Canadá (1986).
- [21] <http://www.coalitechemicals.com> (2002).
- [22] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop y J. A. Moulijn. *Proceedings of the 17th Carbon Conference*, 181c, Kentucky (1985).
- [23] Z. Du, A.F. Sarofim y J.P. Longwell. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*; Eds. J. Lahaye and P. Ehrburger, NATO ASI Series: Cadarache, Francia, 192 (1991).
- [24] R. Phillips, F.J. Vastola y P.L. Walker. Jr. *Carbon* **8**, 205 (1970).

-
- [25] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [26] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y L.R.Radovic. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [27] Q. Zhuang, T. Kyotani y A. Tomita. *Energy Fuels* **10**, 169 (1996).
- [28] S. Ahmed y M.H. Back. *Carbon* **23**, 513 (1985).
- [29] J.L. Su y D.D. Perlmutter. *AIChE J.* **32**, 1725. (1985).
- [30] A.A. Lizzio, H. Jiang y L.R.Radovic. *Carbon* **28**, 7 (1990).
- [31] A.A. Lizzio, A. Piotrowski y L.R. Radovic. *Fuel* **67**, 1691 (1988).
- [32] J.A. Moulijn y F. Kapteijn. *Carbon* **33**, 1155 (1995).
- [33] M.B. Cerfontain, R. Meijer, F. Kapteijn y J.A. Moulijn. *J. Catal.* **107**, 173 (1987).
- [34] M.B. Cerfontain, *Tesis doctoral*. Universidad de Amsterdam (1986).
- [35] Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).